

ОСНОВНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ТЕОРИИ ФИЗИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО СИНТЕЗУ.
ИЗУЧЕНИЮ И ПРИМЕНЕНИЮ АДсорбЕНТОВ



ОСНОВНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ТЕОРИИ ФИЗИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ

*ТРУДЫ
ПЕРВОЙ ВСЕСОЮЗНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
ПО ТЕОРЕТИЧЕСКИМ ВОПРОСАМ
АДСОРБЦИИ*

1970

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

МОСКВА

Сборник содержит доклады, представленные на Первую Всесоюзную конференцию по теоретическим вопросам адсорбции (Москва, 1968 г.) и посвященные современному состоянию теории физической адсорбции из однокомпонентных объемных фаз; включены материалы дискуссии по этим докладам. Освещены проблемы теории межмолекулярных взаимодействий применительно к адсорбции на твердых поверхностях; рассмотрены магнитные, спектральные, а также другие физические методы исследования адсорбционных систем; отражены статистические и термодинамические теории адсорбционных равновесий; обсуждены основы методов исследований пористой структуры, величины и природы поверхности адсорбентов.

Рассмотрены некоторые принципиальные теоретические аспекты кинетики адсорбции, а именно, вопрос о переносе сорбирующихся газов в пористом твердом теле и вопрос об информации, относящейся к адсорбционному равновесию и полученной из данных по газовой хроматографии.

Книга предназначена для широкого круга читателей: химиков, физиков, инженеров — работников научно-исследовательских институтов и вузов, аспирантов и студентов, работающих в области изучения и применения адсорбционных явлений и исследования пористых тел.

Ответственные редакторы

академик

М. М. ДУБИНИН

доктор химических наук

В. В. СЕРПИНСКИЙ

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	7
1. Природа адсорбционных взаимодействий. Критерии физической адсорбции	9
Молекулярная теория адсорбции газов на неспецифических адсорбентах	9
<i>Пошкус Д. П.</i>	
Молекулярная теория адсорбции на непористых и пористых ионных кристаллах	23
<i>Бройер П., Лопаткин А. А.</i>	
Квантовохимический подход к вопросу о слабых и сильных межмолекулярных взаимодействиях	36
<i>Коутецки Я., Готманн П., Палдус Й., Полак Р., Чижек Й.</i>	
Дискуссия	55
О границах между физической и химической адсорбцией	93
<i>Киселев В. Ф.</i>	
Дискуссия	101
2. Спектроскопия и адсорбция. Диэлектрические свойства адсорбционных систем	116
Исследование природы центров физической адсорбции методом инфракрасной спектроскопии	116
<i>Филимонов В. Н.</i>	
Энергетические и спектральные проявления специфической молекулярной адсорбции	132
<i>Киселев А. В., Лыгин В. И.</i>	
Природа адсорбции на модифицированных кремнеземах и цеолитах	151
<i>Неймарк И. Е.</i>	
Дискуссия	166
Исследование свойств физически адсорбированного вещества магнитными методами	207
<i>Цицишвили Г. В.</i>	
Дискуссия	222
Диэлектрические свойства сорбционно-структурированной воды	235
<i>Жиленков И. В.</i>	
Дискуссия	244

3.	Поверхность и пористая структура твердых тел	251
	Поверхность и пористость адсорбентов	251
	<i>Дубинин М. М.</i>	
	Попытки статистического описания пористых сред	270
	<i>Радушкевич Л. В.</i>	
	Электронно-микроскопическое исследование реальной структуры поверхности твердых тел при помощи метода вакуумного декорирования	287
	<i>Лукьянович В. М., Трофимов В. И.</i>	
	Дискуссия	297
4.	Статистические и термодинамические теории адсорбции	327
	Молекулярные теории простых жидкостей	327
	<i>Евсеев А. М.</i>	
	Метод обратных разложений в статистической теории адсорбции	333
	<i>Мартынов Г. А., Мулер А. Л., Иванов И. Б.</i>	
	Дискуссия	347
	Влияние взаимодействий адсорбат — адсорбат на зависимость адсорбции от температуры и давления, а теплоты адсорбции и теплоемкости адсорбционной системы — от заполнения	367
	<i>Аристов Б. Г., Безус А. Г., Березин Г. И., Синицын В. А.</i>	
	Адсорбция в микропорах	382
	<i>Беринг Б. П., Жуковская Е. Г., Размуков Б. Х., Серпинский В. В.</i>	
	Дискуссия	396
5.	Некоторые теоретические аспекты кинетики адсорбции	437
	Об активированной кнудсеновской диффузии	437
	<i>Тимофеев Д. П., Нечаева Н. А.</i>	
	Теоретические основы изучения равновесия и кинетики адсорбционных процессов при помощи методов газовой хроматографии	444
	<i>Грубнер О., Ралек М., Зиканова А.</i>	
	Дискуссия	453
	Именной указатель	474

ПРЕДИСЛОВИЕ

Всесоюзная конференция по теоретическим вопросам адсорбции была организована Научным советом по синтезу, изучению и применению адсорбентов при Академии наук СССР, координирующим основные исследования по адсорбции в стране. Это была первая из серии задуманных теоретических конференций, она была посвящена теории физической адсорбции из однокомпонентных объемных фаз и экспериментальным данным фундаментального характера, которые служат для обоснования основных положений рассматриваемых теорий, или установления их соответствия результатам опытов.

Основными темами обсуждения на Первой теоретической конференции являлись следующие:

- 1) природа адсорбционных взаимодействий;
- 2) термодинамические и статистические теории адсорбции;
- 3) кинетика физической адсорбции.

В соответствии с планом организации последующих теоретических конференций из программы данной конференции были полностью исключены проблемы адсорбции из газовых смесей и из жидких растворов.

В программу конференции не входили также темы по собственно химической адсорбции и хемосорбции. Адсорбционные взаимодействия подобного типа обсуждались только в аспекте рассмотрения границ между физической и химической адсорбцией.

Проблемы кинетики адсорбции в широком смысле этого слова также не были предметом обсуждения на этой конференции. Тема по кинетике была ограничена лишь рассмотрением вопросов механизма переноса адсорбируемых молекул и теоретических основ газо-хроматографического исследования кинетики адсорбции и адсорбционных равновесий. Этот путь исследования приобретает все большее число сторонников, и его возможности и границы следовало тщательно обсудить.

Наконец, полностью было перенесено на последующие теоретические конференции обсуждение проблем динамики адсорбции и теоретических основ инженерных расчетов в сорбционной технике.

Конференция преследовала две цели. Первая из них — дискуссия по темам конференции, на основании которой у участников конференции несомненно сложились представления о нерешенных задачах и путях дальнейшего усовершенствования и развития теоретических представлений в области адсорбции.

Вторая цель заключалась в личном контакте ученых, обсуждении в кулуарах неясных вопросов, сложении усилий для решения общих задач, организации совместных исследований и т. п.

В конференции приняло участие около 600 человек, представляющих 12 союзных и автономных советских республик (РСФСР, Украинская ССР, Белорусская ССР, Эстонская ССР, Латвийская ССР, Литовская ССР, Азербайджанская ССР, Грузинская ССР, Молдавская ССР, Карельская АССР, Башкирская АССР, Татарская АССР) и 4 социалистические страны: Народную Республику Болгарию, Венгерскую Народную Республику, Германскую Демократическую Республику и Чехословацкую Социалистическую Республику.

В настоящем сборнике материал конференции располагается по обсуждавшимся темам и включает по каждой теме вводные для дискуссии доклады, составленные ведущими учеными по поручению Оргкомитета конференции, и выступления в дискуссии по темам. Ознакомление с докладами и дискуссионными выступлениями позволит читателю составить достаточно полное представление о состоянии теоретических и экспериментальных исследований по каждому направлению, возможной необходимости улучшения теоретических представлений и основных задачах дальнейших исследований.

ПРИРОДА АДсорбЦИОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ. КРИТЕРИИ ФИЗИЧЕСКОЙ АДсорбЦИИ

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ТЕОРИЯ АДсорбЦИИ ГАЗОВ НА НЕСПЕЦИФИЧЕСКИХ АДсорбЕНТАХ

Д. П. ПОШКУС

*Институт химии и химической технологии
АН Литовской ССР, Вильнюс*

Теория адсорбции должна давать ответы на вопросы: почему данное вещество на одном твердом теле адсорбируется лучше (хуже), чем на другом, и почему на одном и том же твердом теле одно вещество адсорбируется сильнее (слабее), чем другое. Ответы на эти вопросы может дать только теория, основанная на рассмотрении элементарного адсорбционного акта («теория на молекулярном уровне»). Только эта теория адсорбции способна описать те физико-химические свойства адсорбата и адсорбента, которые определяют адсорбцию, а также дать уравнения, связывающие термодинамические характеристики адсорбции с этими физико-химическими свойствами.

Развитие молекулярной теории адсорбции может иметь и большое практическое значение, например при выборе оптимального адсорбента или оптимальных условий (температуры, давления) для разделения данной сложной смеси адсорбционным методом.

Быстрое развитие молекулярной теории адсорбции стало возможным только после того, как была создана для этого экспериментальная основа, т. е. когда были получены экспериментальные данные по адсорбции на твердых телах с однородной поверхностью в виде воспроизводимых физико-химических величин. Такие опытные данные уже получены для адсорбции на графитированной при высоких температурах термической саже, пористых кристаллах и некоторых других твердых телах, и они в основном служат для сопоставления разных молекулярных теорий с опытом.

Адсорбция обусловлена взаимодействием двух объемных фаз: адсорбата и адсорбента. Поэтому в теории адсорбции адсорбат и адсорбент должны рассматриваться как одна система. Однако создание молекулярной теории адсорбции при таком подходе представляет большие трудности главным образом из-за недостаточного развития молекулярных теорий конденсированных фаз. В большинстве случаев физической адсорбции на твердых телах силы, действующие между молекулами адсорбата и частицами адсорбента, значительно слабее сил, действующих между частицами самого адсорбента. Поэтому практически во всех работах по молекулярной теории адсорбции адсорбент считается инертным, т. е. принимается, что молекулы адсорбата не возмущают адсорбента и все его термодинамические

свойства остаются неизменными при взаимодействии с адсорбатом. В этом случае все изменения термодинамических свойств двухфазной системы, происходящие при адсорбции, приписываются одной фазе — адсорбату, а адсорбент рассматривается только как источник внешнего потенциального поля, в котором находится адсорбат. Теория адсорбции в этом случае сводится к теории адсорбата (газа или жидкости) во внешнем потенциальном поле. Влияние возможной неинертности адсорбента на изотерму адсорбции и другие термодинамические характеристики адсорбции мало изучено [1]. Необходимы дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования в этой области.

С точки зрения молекулярной теории адсорбции наибольший интерес представляют взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью адсорбента и адсорбированных молекул друг с другом. Эти взаимодействия ярче всего проявляются в случае мономолекулярной адсорбции. Большинство практических применений адсорбции также основано на адсорбции этого вида. Поэтому наибольшее число работ посвящено экспериментальному и теоретическому исследованию именно мономолекулярной адсорбции. Настоящая статья посвящена этой же проблеме.

Основные составные части молекулярной теории адсорбции — статистическая термодинамика адсорбции и теория молекулярных взаимодействий при адсорбции.

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА АДсорбЦИИ

Общее описание адсорбции с точки зрения молекулярной теории адсорбции дает статистическая термодинамика адсорбции. Она в принципе позволяет термодинамические характеристики адсорбционных систем выразить через потенциальную энергию V адсорбированных молекул, т. е. через потенциальную энергию взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью адсорбента Φ и друг с другом U . Это необходимо как при расчетах термодинамических характеристик адсорбции на основании величин V , так и при решении обратной задачи (при определении V из опытных адсорбционных данных).

Наиболее сложная задача в статистической теории адсорбции — учет взаимодействия между адсорбированными молекулами, и эта задача в общем далека от решения. Большинство работ по статистической термодинамике мономолекулярной адсорбции на однородных поверхностях основаны на рассмотрении двух взаимоисключающих крайне идеализированных моделях состояния адсорбированных молекул: на модели полностью нелокализованной адсорбции и на модели полностью локализованной адсорбции.

В модели нелокализованной адсорбции принимается, что, во-первых, поступательное движение адсорбированных молекул в плоскости, параллельной поверхности, является свободным, и, во-вторых, что движения адсорбированных молекул перпендикулярно поверхности и в плоскости, параллельной поверхности, отделимы. В последнем случае при рассмотрении взаимодействия между адсорбированными молекулами адсорбированную фазу можно рассматривать как полностью подвижную двумерную фазу. Эта модель в теории адсорбции применяется особенно широко, так как уравнение состояния и статистическая сумма для этой модели, которые служат основой для вывода уравнения изотермы адсорбции, получаются как частные двумерные случаи более общих выражений для трехмерных объемных фаз (газов или жидкостей). Для учета взаимодействия между адсорбированными молекулами в двумерном полностью подвижном слое используются двумерные варианты вириального уравнения состояния [2], вандерваальсового уравнения состояния [3], ячеистой теории Леннарда-Джонса — Девоншайра [4, 5], теории существенных структур Эйринга [6] и др.

В модели локализованной адсорбции поверхность адсорбента представляется как набор мест для присоединения молекул адсорбата. При использовании этой модели были достигнуты большие успехи в учете взаимодействия между адсорбированными молекулами [7—9].

Частные случаи адсорбции (локализованная, нелокализованная адсорбция) должны вытекать из общей статистической теории, которая базируется только на зависимости потенциальной функции V молекул адсорбата вблизи поверхности от всех координат. Степень заторможенности тех или иных движений молекул адсорбата определяется этой функцией V и температурой. Были получены общие статистические выражения для однокомпонентного [2, 10—18], двухкомпонентного [19] и многокомпонентного [20] адсорбированного газа, аналогичные вириальным уравнениям для реального газа. Эти выражения не связаны с какими-либо моделями состояния адсорбированных молекул и практически могут быть использованы при низких заполнениях поверхности θ . Как частные случаи из этих общих выражений получаются выражения для локализованной и нелокализованной адсорбции при низких θ [14, 15]. Также были получены общие статистические выражения, справедливые при любых θ [21, 22]. Однако эти выражения из-за их математической сложности практически не могут быть использованы для описания и анализа опытных адсорбционных данных или для расчетов свойств адсорбционных систем на основании потенциальной энергии V . Чтобы эти общие выражения могли быть использованы на практике, необходимо их математически упростить, вводя разные модели, и исследовать условия, при которых общие уравнения переходят к уравнениям, соответствующим этим моделям [23, 24]. При решении этой задачи, повидимому, весьма плодотворным может быть метод возмущений [23]. Проводятся также работы по приближению к реальным системам указанных выше крайне идеализированных моделей [25].

При выводах статистических выражений для адсорбционных систем применяются оба основных ансамбля статистической механики: канонический и большой канонический ансамбли, причем чаще всего используется первый. В принципе оба ансамбля должны давать одинаковые результаты. Однако для адсорбционных систем наиболее удобным и наиболее натуральным является большой канонический ансамбль [12—17, 20, 22, 25—27], так как в общем адсорбционные системы находятся при известных температуре T , химическом потенциале μ , объеме v и величине поверхности адсорбента A . Кроме того, при выводе теоретических выражений последний метод позволяет избежать таких важных приближений, как допущения о классическом поведении адсорбционной системы и парной аддитивности межмолекулярного потенциала, которые необходимо делать, чтобы получить соответствующие выражения, используя канонический ансамбль [17].

Используя большую статистическую сумму и принимая газ вдали от поверхности идеальным, для гиббсовой величины адсорбции $\Gamma^{(k)}$ k -го компонента сложной смеси на инертном адсорбенте при низких заполнениях поверхности нами [27] было получено следующее выражение в виде степенного ряда:

$$\Gamma^{(k)} = K_1^{(k)} p_k + K_2^{(kk)} p^2 + \sum_{l \neq k}^{\infty} K_2^{(kl)} p_k p_l + \dots, \quad (1)$$

где

$$K_1^{(k)} = \frac{1}{AkT} \frac{Q_1^{(k)} - Q_1^{(k)0}}{Q_1^{(k)0/v}}. \quad (2)$$

$$K_2^{(kk)} = \frac{1}{A(kT)^2} \frac{2Q_2^{(kk)} - (Q_1^{(k)})^2}{(Q_1^{(k)0/v})^2}, \quad (3)$$

$$K_2^{(kl)} = \frac{1}{A(kT)^2} \frac{Q_2^{(kl)} - Q_1^{(k)} Q_1^{(l)}}{Q_1^{(k)0} Q_1^{(l)0/v^2}}. \quad (4)$$

Здесь p_k и p_l — равновесные парциальные давления k -го и l -го компонентов вдали от поверхности адсорбента; k — число компонент газа; $Q_1^{(k)}$ и $Q_1^{(k)0}$ — статистические суммы для одной молекулы k -го компонента в объеме v соответственно при ее взаимодействии с поверхностью адсорбента и в отсутствие такого взаимодействия; $Q_2^{(kk)}$ и $Q_2^{(kl)}$ — статистические суммы для двух молекул одного сорта и разных сортов в объеме v при их взаимодействии с поверхностью и друг с другом.

Выражения (1) — (4) общие. Они применимы к любым молекулам на любом инертном твердом теле, в том числе и с неоднородной поверхностью, если только заполнения θ всех участков поверхности достаточно низкие.

Как следует из выражений (2) — (4), константа K_1 определяется только взаимодействием молекулы адсорбата с поверхностью твердого тела, а константа K_2 определяется взаимодействиями двух молекул адсорбата друг с другом и с поверхностью. Поэтому выражения (1) — (4) весьма удобны при теоретическом анализе опытных адсорбционных данных с целью определения потенциальных функций взаимодействия изолированных молекул адсорбата с поверхностью Φ и друг с другом вблизи поверхности U .

Константы K_1 и K_2 могут быть определены экспериментально, если измерения адсорбции проводятся при достаточно высоких температурах и низких давлениях p , чтобы при описании изотермы адсорбции достаточно было бы учитывать только первые два члена вириального уравнения изотермы адсорбции. Эти условия легче достигаются при адсорбции на достаточно однородной поверхности, например на графитированных при высоких температурах термических сажах. Измерения адсорбции, удовлетворяющие этим условиям, были проведены в ряде работ [28—31].

Для поступательного и вращательного движений большинства адсорбированных молекул применимы законы классической механики. Явные выражения для констант K_1 , K_2 и т. д., связывающие эти константы с потенциальными функциями Φ и U , зависят от структуры молекул адсорбата. Для сложных молекул, в которых возможны внутреннее вращение и образование изомеров, принимая, что полная энергия межатомных колебаний молекулы отделима от ее остальной энергии и что число симметрии и колебательная статистическая сумма молекулы практически не изменяются при взаимодействии молекулы с поверхностью, для константы K_1 в классическом приближении получаем следующее выражение [32]:

$$K_1 = \left\{ \frac{[s_{ik}]^{1/2} \exp(-\Phi/kT) - 1}{\exp(W/kT)} \sin \vartheta \, dx \, dy \, dz \, d\vartheta \, d\varphi \, d\psi \, d\alpha_1 \dots d\alpha_i \right\} : \left\{ 8\pi^2 A kT \int \frac{[s_{ik}]^{1/2}}{\exp(W/kT)} d\alpha_1 \dots d\alpha_i \right\}, \quad (5)$$

где W — потенциальная энергия изолированной молекулы, зависящая от углов внутреннего вращения, $\alpha_1, \dots, \alpha_i$; Φ — потенциальная энергия взаимодействия молекулы адсорбата с поверхностью адсорбента в функции декартовых координат x, y, z ее центра масс, углов Эйлера ϑ, φ, ψ , описывающих ориентацию произвольно выбранного квазижесткого элемента (остова) молекулы в пространстве и углов внутреннего вращения; $[s_{ik}]$ — детерминант матрицы, составленной из коэффициентов квадратичного выражения для вращательной кинетической энергии молекулы, выраженной через проекции угловой скорости вращения остова и производные углов внутреннего вращения [33].

В случае однородной поверхности функция Φ является периодической в направлениях, параллельных поверхности кристалла. Детерминант $[s_{ik}]$ в общем зависит от углов внутреннего вращения. Если молекула со-

стоит из жесткого остова и прикрепленных к нему t симметрических волчков, то детерминант $[s_{ik}]$ — постоянная величина и его можно вынести из-под знака интеграла [33]. Если же молекула квазижесткая, т. е. в молекуле невозможны внутренние вращения и внутренние перегруппировки, то детерминант $[s_{ik}]$ равен произведению моментов инерции молекулы, а $W = 0$. В последнем случае

$$K_1 = \left(\frac{1}{8\pi^2 A k T} \right) \int [\exp(-\Phi/kT) - 1] \sin \vartheta \, dx \, dy \, dz \, d\vartheta \, d\varphi \, d\psi. \quad (6)$$

Если температура не слишком высока, то в (5) и (6) можно пренебречь единицей, а конфигурационный интеграл брать только по тонкому адсорбционному слою v_a , где Φ заметно отличается от нуля.

При нулевых заполнениях поверхности и низких плотностях газа в объеме изостерическая теплота адсорбции q_{st} , дифференциальные молярные изменения энтропии $\Delta \bar{S}_a$ и теплоемкости $\Delta \bar{c}_{v,A}$ адсорбата при переходе из газа при стандартном давлении p^0 на поверхность адсорбента при величине адсорбции Γ могут быть выражены через константу Генри K_1 и ее температурные производные [34] в виде следующих уравнений:

$$q_{st} = - \frac{RT^2 \partial \ln K_1}{\partial T} = q_d + RT, \quad (7)$$

$$\Delta \bar{S}_a = R \left(\ln K_1 + \frac{T \partial \ln K_1}{\partial T} - \ln \frac{\Gamma}{p^0} \right), \quad (8)$$

$$\Delta \bar{c}_{v,A} = - \frac{\partial q_d}{\partial T} = R \left(\frac{2T \partial \ln K_1}{\partial T} + \frac{T^2 \partial^2 \ln K_1}{\partial T^2} + 1 \right), \quad (9)$$

где q_d — дифференциальная теплота адсорбции. Кроме того, удерживаемый объем V_s в газо-адсорбционной хроматографии и изменение химического потенциала адсорбата $\Delta \mu$ при переходе из газа при давлении p^0 в адсорбированное состояние связаны с константой K_1 соотношениями

$$V_s = K_1 RT, \quad \frac{\Delta \mu}{RT} = - \ln K_1 + \ln \frac{\Gamma}{p^0}. \quad (10)$$

Пренебрегая единицей в (5), для K_1 и ее производных по температуре получаем

$$K_1 = S_1 / 8\pi^2 A k T R_1, \quad (11)$$

$$T \partial \ln K_1 / \partial T = S_2 / S_1 - R_2 / R_1 - 1, \quad (12)$$

$$T^2 \partial^2 \ln K_1 / \partial T^2 = (S_3 / S_1 - R_3 / R_1) - 2(S_2 / S_1 - R_2 / R_1) - \\ - [(S_2 / S_1)^2 - (R_2 / R_1)^2] + 1, \quad (13)$$

где

$$S_l = \int \frac{[s_{ik}]^{1/2} \sin \vartheta \, dx \, dy \, dz \, d\vartheta \, d\varphi \, d\psi \, d\alpha_1 \dots d\alpha_l}{[(W + \Phi)/kT]^{1-l} \exp[(W + \Phi)/kT]}, \quad (14)$$

$$R_l = \int [s_{ik}]^{1/2} (W/kT)^{l-1} \exp(-W/kT) \, d\alpha_1 \dots d\alpha_l, \\ (l = 1, 2, 3). \quad (15)$$

При выводе (12) — (15) принималось, что величины Φ и A не зависят от температуры. Если молекула квазижесткая, то $R_1 = [s_{ik}]^{1/2}$, $R_2 = R_3 = 0$ и термодинамические характеристики адсорбции полностью определяются функцией Φ .

Если адсорбционная система отклоняется от классической, но не сильно, то к классическим статистическим выражениям необходимо еще добавить соответствующие квантовые поправки. Эти поправки можно получить, заменяя множитель Больцмана суммой Слетера [35—37] или используя приближение Питцера и Гвина [38, 39]. Если же система сильно отклоняется от классической, то статистические суммы необходимо вычислять по квантостатистическим формулам на основании энергетических уровней адсорбированных молекул [40]. Фактически квантовые расчеты или квантовые поправки необходимы только для нескольких наиболее легких молекул при низких температурах. Классическая статистическая механика дает правильное описание большинства интересующих нас систем физической адсорбции.

Определенный интерес представляют изменения термодинамических характеристик адсорбции при переходе от одной адсорбционной системы к другой, например при переходе от водородной к дейтерированной форме молекул адсорбата. В классическом приближении для квазижестких молекул, используя выражения (7) — (15) и предполагая, что 1) вращательные степени свободы адсорбированных молекул отделены от поступательных степеней свободы (причем движение молекул параллельно поверхности незаторможенное), 2) колебания перпендикулярно поверхности гармонические и 3) барьеры для вращения молекул адсорбата над поверхностью в обеих системах практически одинаковы, при фиксированных значениях T , A , Γ и p^0 , получаем [41], что

$$\frac{V_s^A - V_s^B}{V_s^A} = \frac{(K_1^A - K_1^B)}{K_1^A} = 1 - \left(\frac{\Phi_z''^A}{\Phi_z''^B} \right)^{1/2} \exp \left[- \frac{(\Phi_{00}^B - \Phi_{00}^A)}{kT} \right], \quad (16)$$

$$q_{st}^A - q_{st}^B = - N_A (\Phi_{00}^A - \Phi_{00}^B), \quad (17)$$

$$\Delta \bar{S}_a^A - \Delta \bar{S}_a^B = \left(\frac{R}{2} \right) \ln \left(\frac{\Phi_z''^B}{\Phi_z''^A} \right), \quad (18)$$

$$\Delta \bar{c}_{v,A}^A - \Delta \bar{c}_{v,A}^B = 0, \quad (19)$$

где Φ_{00} и Φ_z'' — значения Φ и ее второй производной по z в потенциальном минимуме. Величины с различными верхними индексами A и B относятся к разным адсорбционным системам.

Для многих адсорбционных систем при низких объемных и поверхностных концентрациях существует приблизительно линейная зависимость между стандартными дифференциальными энтропиями $\Delta \bar{S}_a^0$ и соответствующими теплотами адсорбции Q_a , а также между $\lg V_s$ и Q_a [42]. Из общих классических выражений (7), (8), (10) — (12) при фиксированных значениях T , A , p^0 и Γ^0 получаем [43], что

$$\frac{\Delta \bar{S}_a^{0A} - \Delta \bar{S}_a^{0B}}{q_{st}^A - q_{st}^B} = - RB, \quad (20)$$

$$\frac{\ln V_s^A - \ln V_s^B}{q_{st}^A - q_{st}^B} = - B + \frac{1}{RT}, \quad (21)$$

где

$$B = \frac{\ln(I_1^A R_1^B / I_1^B R_1^A) + I_2^A / I_1^A - I_2^B / I_1^B - R_2^A / R_1^A + R_2^B / R_1^B}{N_A [\Phi_{00}^A - \Phi_{00}^B + kT (I_2^A / I_1^A - I_2^B / I_1^B - R_2^A / R_1^A + R_2^B / R_1^B)]}. \quad (22)$$

Здесь

$$I_l = \int [s_{ik}]^{1/2} \left(\frac{W + \Delta\Phi}{kT} \right)^{l-1} \times \\ \times \exp \left(- \frac{W + \Delta\Phi}{kT} \right) \sin \vartheta \, dx \, dy \, dz \, d\vartheta \, d\varphi \, d\psi \, d\alpha_1 \dots d\alpha_l \left. \vphantom{\int} \right\} \quad (23)$$

$$\Delta\Phi = \Phi - \Phi_{00}.$$

Если величина B не изменяется при переходе от одной пары адсорбционных систем к другой, то отношения (20) и (24) выражают наклоны соответствующих линейных зависимостей.

ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ЭНЕРГИЯ ВАНДЕРВААЛЬСОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НЕПОЛЯРНОЙ МОЛЕКУЛЫ С НЕПОЛЯРНЫМ ТВЕРДЫМ ТЕЛОМ— НЕСПЕЦИФИЧЕСКИМ АДОРБЕНТОМ

Наиболее трудной, но и наиболее важной проблемой в молекулярной теории адсорбции является определение потенциальной энергии V адсорбированных молекул в зависимости от их координат. Природа сил физического (вандерваальсового) взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью твердого тела и друг с другом в общем известна [44—46]. Потенциальная энергия этих взаимодействий в принципе может быть вычислена методами квантовой механики. Однако ввиду огромных математических трудностей строгие расчеты этой энергии пока практически невозможны. На современном этапе развития квантовая механика дает нам только приближенный вид функции V для этих взаимодействий и приближенные формулы для оценки констант сил притяжения на основании физических свойств взаимодействующих силовых центров или объемных фаз.

Вместе с тем обычные опытные адсорбционные данные также не дают достаточной информации для однозначного определения V . Поэтому в настоящее время существуют только приближенные методы экспериментального определения* и теоретического расчета V .

Проводятся работы как по развитию квантовомеханической теории взаимодействий молекул с поверхностью [46, 47] и друг с другом вблизи поверхности [47, 48], так и по определению из опытных адсорбционных данных на однородных поверхностях потенциальных функций Φ взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью [28, 29, 37, 49—53] и потенциальных функций U взаимодействия молекул адсорбата друг с другом вблизи поверхности [16, 24, 53—57]. На основании использования результатов теоретических и экспериментальных исследований молекулярных взаимодействий проводятся также расчеты Φ для взаимодействия молекул с однородной поверхностью полубесконечной решетки графита [4, 34, 39, 58—76], нитрида бора [77—79] и других твердых тел на основании физических свойств адсорбата и адсорбента или на основании опытных адсорбционных данных для других адсорбционных систем [32, 34]. Важным приближением при расчетах является допущение, что функция Φ равна сумме потенциальных функций Φ_{ij} взаимодействия силовых центров i (атомов или групп атомов) молекулы с силовыми центрами j твердого тела, т. е.

$$\Phi = \sum_i \sum_j \Phi_{ij}. \quad (24)$$

Это приближение сводит проблему расчета Φ к более простой проблеме расчета Φ_{ij} и суммированию Φ_{ij} с учетом геометрического строения моле-

* Для более точного экспериментального определения Φ весьма важно было бы получить значения теплот адсорбции вблизи 0° К.

кулы адсорбата и решетки адсорбента. Этим приближением также пользуются при расчетах энергий решеток молекулярных кристаллов [80—83], потенциалов внутреннего вращения [84], потенциальных энергий взаимодействия сложных молекул в газе [85] и т. п.

При использовании методов современной квантовой теории поля было получено [46] выражение для Φ без ввода приближения (24). Однако это выражение справедливо только при больших расстояниях молекулы от поверхности.

Наиболее просты расчеты Φ для адсорбции неполярной молекулы на неполярном твердом теле — неспецифическом адсорбенте [86], например на графите, нитриде бора и других адсорбентах. В этом случае, как и в случае взаимодействия двух неполярных молекул, главными силами являются дисперсионные силы притяжения и силы отталкивания*. В последнем случае для энергии взаимодействия двух силовых центров ϕ_{ij} обычно принимается потенциал Леннард-Джонса (6, 12) [4, 58—63, 68, 70, 71] или потенциал Бакингема [34, 39, 64—67, 69, 72—76]

$$\phi_{ij} = B \exp \left(-\frac{r_{ij}}{\rho} \right) - C_1 r_{ij}^{-6} - C_2 r_{ij}^{-8}, \quad (25)$$

где C_1 , C_2 , B и ρ — параметры; r_{ij} — расстояние между силовыми центрами. Теоретически наиболее обоснован потенциал Бакингема [35]. Однако из-за того, что результаты расчетов слабо зависят от выбранного вида функции ϕ_{ij} [64, 69], часто пользуются математически более удобным потенциалом Леннард-Джонса или в выражении (25) учитывают только первый степенной член [69].

Для оценки параметров функции ϕ_{ij} используются несколько методов. Согласно одному из них, из свойств адсорбата и адсорбента, взятых в отдельности, сначала определяют параметры функции ϕ_{ij} для взаимодействия двух молекул адсорбата и для взаимодействия силовых центров адсорбента. Далее, используя полуэмпирические правила комбинирования, определяют параметры функций ϕ_{ij} для взаимодействия молекулы адсорбата с решеткой адсорбента. Этот метод был применен в ряде работ при расчетах Φ для взаимодействия инертных атомов и метана с графитом [68—70], инертных атомов с кристаллами инертных атомов [9, 15, 87], инертных атомов, азота и метана с нитридом бора [78].

Согласно другому методу, параметры сил притяжения (константы дисперсионных сил C_1 , C_2) оценивают с помощью приближенных квантово-механических формул [88] (формулы Кирквуда и Мюллера, Лондона, Слэтера и Кирквуда и др.) на основании физических свойств (поляризуемостей, диамагнитных восприимчивостей, потенциалов ионизации и т. п.) силовых центров. Параметры же сил отталкивания фактически определяют первым способом. Этот метод применялся во многих расчетах Φ для взаимодействия простых и сложных молекул с поверхностью графита [4, 34, 39, 58—67, 72—76] и с другими кристаллическими твердыми телами [77, 79, 89, 90]. Хотя первый метод скорее дает лучшее приближение, чем второй, применение последнего метода проще, особенно в случае более сложных систем, состоящих из многоатомных молекул и сложных твердых тел.

Для сложных молекул, состоящих из нескольких сортов силовых центров, например для углеводородов, представляет интерес определить или уточнить первыми двумя методами параметры функций ϕ_{ij} на основании

* Теоретические и экспериментальные исследования адсорбции разных молекул на графите и других неполярных и полярных адсорбентах показывают [37, 57, 68, 70, 76, 79, 86], что электроны проводимости графита не вносят заметного вклада в энергию взаимодействия неполярных молекул с базисной гранью решетки графита.

экспериментальных адсорбционных данных для нескольких простейших молекул, содержащих рассматриваемые силовые центры [32, 34]. Полученные таким путем параметры далее могут быть использованы при расчетах Φ для взаимодействия любых других молекул, состоящих из тех же силовых центров с поверхностью того же адсорбента.

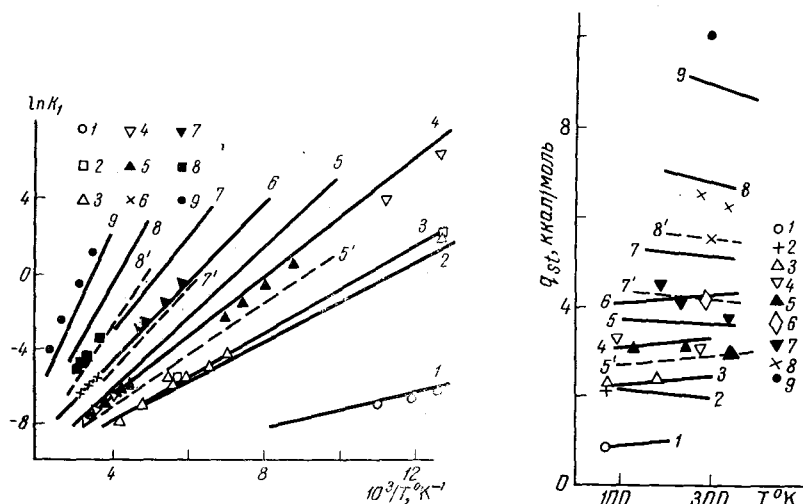
Аналогичный метод определения параметров потенциальных функций взаимодействия валентно несвязанных атомов или групп атомов сложных молекул применялся при расчетах потенциальных энергий молекулярных кристаллов [80—82] и потенциалов внутреннего вращения [84].

Трудоемкой частью расчетов Φ является суммирование ϕ_{ij} . Замена суммирования интегрированием по всему объему решетки твердого тела приводит к сильно завышенным результатам [91]. Для слоистой решетки графита было предложено [60] суммирование ϕ_{ij} внутри базисных атомных плоскостей заменить интегрированием. Это приближение приводит к значениям, близким к полученным строгим суммированием. Аналогичное приближение может быть применено и к другим типам кристаллических решеток, в которых могут быть выделены атомные плоскости, параллельные рассматриваемой грани, причем суммирование достаточно произвести только по нескольким первым атомным плоскостям, а вклады остальных плоскостей определить интегрированием [91].

Рассчитанные выше указанными методами значения Φ в минимуме для адсорбции простых и сложных молекул на базисной грани графита и других твердых телах довольно близки к экспериментальным теплотам адсорбции на соответствующих однородных адсорбентах. Для более точного и более полного сопоставления Φ с опытом необходимы расчеты разных термодинамических характеристик адсорбции ($\ln K_1$ или $\ln V_s$, q_{st} , $\Delta\bar{S}_a$, $\Delta\bar{E}_{v,A}$) на основании рассчитанных Φ . Расчеты термодинамических характеристик адсорбции из свойств адсорбата и адсорбента представляют также самостоятельный интерес.

РАСЧЕТЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АДСОРБЦИИ

Нами были проведены расчеты Φ для взаимодействия инертных газов, водорода, дейтерия, азота, бензола, метана, этана и пропана с базисной гранью графита. Методами статистической термодинамики далее были рассчитаны константы Генри K_1 (или непосредственно связанные с K_1 величины $\Delta\mu$, V_s), q_{st} , $\Delta\bar{S}_a$ и $\Delta\bar{E}_{v,A}$ при низких заполнениях поверхности [27, 32, 34, 39, 72, 76, 92]. При расчетах Φ в качестве силовых центров у молекул водорода, дейтерия и азота принимались атомы водорода, дейтерия и азота, у молекулы бензола — группы атомов CH , у молекулы метана — атомы углерода и водорода или молекула в целом, у молекул этана и пропана — атомы углерода и водорода или группы атомов CH_3 и CH_2 . В качестве силовых центров решеток графита принимались атомы углерода. Для функций ϕ_{ij} был принят потенциал Бакингема (25). Параметры этого потенциала C_1 , C_2 , B и ρ оценивали указанным выше вторым способом, т. е. константы сил притяжения C_1 и C_2 оценивали с помощью формулы Кирквуда и Мюллера [83, 93] и ей аналогичной [89]; константа сил отталкивания ρ для взаимодействия всех силовых центров принималась равной 0,28 Å, а константа сил отталкивания B оценивалась из равенства сил притяжения и сил отталкивания между силовым центром молекулы и всей решеткой графита при равновесном расстоянии z_0 , принятом равным сумме вандерваальсового радиуса r_0 силового центра молекулы и половины межплоскостного расстояния $d/2$ решетки графита. На основании Φ были рассчитаны конфигурационные интегралы S_i (14) при нескольких значениях T и при использовании выражений (7) — (13) были построены графики зависимостей



Р и с. 1. Зависимость $\ln K_1$ от $1/T$

Линии — расчет, точки — эксперимент.

1 — Ne; 2 — N_2 ; 3 — Ar; 4 — Kr; 5 — CH_4 ; 6 — Xe; 7 — C_2H_6 ; 8 — C_3H_8 ; 9 — C_4H_{10} . Сплошные линии 5, 7 и 8 — силовые центры: атомы H и C; пунктирные линии 5', 7' и 8' — силовые центры: молекула CH_4 в целом и звенья CH_2 и CH_3 для C_2H_6 и C_3H_8 .

Р и с. 2. Зависимость q_{st} от T

Обозначения те же, что на рис. 1

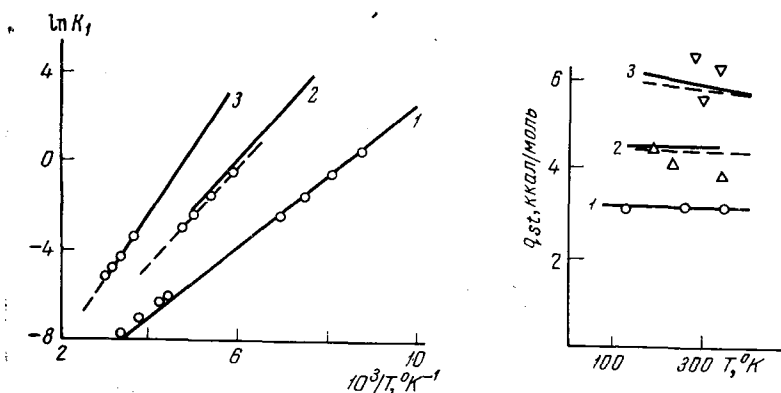
$\ln K_1$ или $\ln V_s$ от $1/T$ и q_{st} , $\Delta \bar{S}_a + R \ln \Gamma/p^0$ и $\Delta \bar{S}_{v,A}$ от T . Эти величины при низких заполнениях поверхности не зависят от величины адсорбции Γ .

Расчеты Φ и S_l для адсорбированных молекул весьма трудоемки, особенно для сложных молекул*. Поэтому Φ и S_l для метана, этана и пропана нами вычислялись на ЭВМ по составленной для этой цели общей программе. Применение ЭВМ значительно облегчает и расширяет возможности таких расчетов: практически становятся возможными расчеты для молекул любой структуры и варьирование потенциальных кривых Φ_{ij} для приведения в согласие результатов расчета и опыта.

Рассчитанные нами значения $\ln K_1$ и q_{st} для ряда молекул в случае адсорбции на графите сопоставлены на рис. 1 и 2 с соответствующими литературными опытными данными [28—31, 94—98]. Как видно из рисунков, в удовлетворительном согласии с опытом находятся не только рассчитанные значения q_{st} , которые близки минимальным значениям Φ , но также и значения $\ln K_1$. К опытным данным также близки вычисленные величины энтропии адсорбции $\Delta \bar{S}_a$, зависимости энтропии адсорбции инертных газов [43] и n -алканов [34] от q_{st} и изменения значений V_s (или K_1) и q_{st} для метана при замещении атомов водорода на атомы дейтерия [41].

Если предположить, что основную погрешность в рассчитанные значения термодинамических характеристик адсорбции молекул метана, этана и пропана вносит первая константа сил притяжения C_1 (причем формула Кирквуда — Мюллера для константы C_1 и аналогичная ей для константы C_2 дают значения этих констант с точностью до одного и того же коэффициента β , одинакового для атомов водорода и углерода или для звеньев CH_3 и CH_2), то уточненные потенциальные функции $\bar{\Phi}_{ij}$ и $\bar{\Phi}$ можно считать рав-

* Интегралы S_l вычисляли, принимая колебания центра масс молекулы перпендикулярно поверхности гармоническими. В случае двухатомных молекул и молекулы бензола при расчетах S_l делались еще некоторые другие приближения для Φ [39, 73, 75].



Р и с. 3. Зависимость $\ln K_1$ от $1/T$

Прямые — расчет, точки — эксперимент

1 — CH₄; 2 — C₂H₆; 3 — C₃H₈.

Сплошные линии — силовые центры — атомы Н и С; пунктирные линии — силовые центры — звенья CH₃ или CH₂

Р и с. 4. Зависимость q_{st} от T

Обозначения те же, что на рис. 3

ными соответственно $\beta\phi_{ij}$ и $\beta\Phi$. Значения коэффициента β можно легко определить из опытных адсорбционных данных. Значения коэффициента β для метана, этана и пропана, определенные из экспериментальных значений V_s (или K_1), практически одинаковы для всех трех рассмотренных молекул и в среднем для силовых центров Н и С коэффициент β равен 0,87, а для силовых центров CH₃ и CH₂ коэффициент β равен 1,05. Рассчитанные на основании ϕ_{ij} значения $\ln K_1$ и q_{st} для метана, этана и пропана сопоставлены на рис. 3 и 4 с соответствующими опытными данными [32, 34]. Как видно из этих рисунков, рассчитанные значения находятся в хорошем согласии с опытными данными, когда в качестве силовых центров были приняты как атомы углерода и водорода, так и звенья CH₃ и CH₂.

Полученные уточненные функции ϕ_{ij} для взаимодействия атомов водорода и углерода и звеньев CH₃ и CH₂ с поверхностью графита интересно применить для расчетов Φ и термодинамических характеристик адсорбции других более сложных молекул углеводородов, провести дальнейшее уточнение этих функций ϕ_{ij} , а также применить этот метод для приближенных расчетов термодинамических характеристик адсорбции на других твердых телах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При малых заполнениях однородной поверхности инертного твердого тела в случае физической адсорбции задача сводится к описанию поведения реального газа во внешнем потенциальном поле методами статистической механики. В последнем случае получены статистические выражения для термодинамических характеристик адсорбции без ввода каких-либо серьезных допущений о виде потенциальной функции адсорбированных молекул, т. е. без ввода моделей состояния адсорбированных молекул. Эти общие выражения успешно применяются как для теоретического ана-

лиза опытных адсорбционных данных при низких заполнениях однородной поверхности, так и для расчетов термодинамических характеристик адсорбции на основании потенциальной функции адсорбированных молекул.

При более высоких заполнениях поверхности статистическая теория адсорбированного вещества в сущности является статистической теорией конденсированной фазы во внешнем потенциальном поле. В этой области заполнений поверхности практически полезные статистические выражения получены только для определенных моделей состояния адсорбированных молекул. Отказ от моделей приводит к слишком сложным и, следовательно, практически неприменимым выражениям. Необходима дальнейшая разработка статистической теории адсорбции при более высоких степенях заполнения поверхности.

Наиболее важная, но и наиболее трудная задача в молекулярной теории адсорбции — определение потенциальной функции Φ взаимодействия молекул с поверхностью твердого тела. При однозначном определении этой функции Φ из опытных адсорбционных данных и при строгих ее квантовомеханических расчетах встречаются серьезные трудности. Вместе с тем приближенные, основанные на достижениях полуэмпирической теории межмолекулярных взаимодействий, расчеты потенциальных функций Φ для взаимодействия молекул разного строения с однородной поверхностью многих твердых тел, использующие физико-химические свойства адсорбата и адсорбента, приводят к значениям термодинамических характеристик адсорбции, находящимся в удовлетворительном согласии с опытом. Особенно хорошие результаты получены при взаимодействии различных молекул с поверхностью неполярных твердых тел — неспецифических адсорбентов, когда основными силами притяжения являются дисперсионные. В случае сложных молекул, состоящих из нескольких сортов силовых центров, например молекул углеводородов, для повышения точности приближенных расчетов Φ в настоящем этапе, по-видимому, целесообразно производить уточнение параметров потенциальных функций ϕ взаимодействия силовых центров молекулы с поверхностью, используя опытные адсорбционные данные для небольшого числа молекул, состоящих из тех же силовых центров. Эти уточненные потенциальные функции ϕ далее могут быть использованы для предсказания энергий и термодинамических характеристик адсорбции других молекул, состоящих из этих же силовых центров на том же адсорбенте.

Необходимо как дальнейшее развитие строгих квантовомеханических расчетов, так и развитие существующих и поиск новых приближенных полуэмпирических методов расчета потенциальных функций взаимодействия молекул с поверхностью и друг с другом вблизи поверхности. Успехи приближенных расчетов Φ дают уверенность в том, что они проводятся по правильному пути и позволяют надеяться, что дальнейшее их развитие приведет к повышению точности и охвату более сложных, практически более важных, случаев физической адсорбции.

Для развития молекулярной теории адсорбции необходимы экспериментальные значения термодинамических характеристик адсорбции разных молекул на однородных поверхностях различной природы в широком температурном интервале. Особый интерес представляют опытные данные при низких заполнениях поверхности θ , так как они наиболее просто связаны с потенциальными функциями взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью и друг с другом и, следовательно, проще всего могут быть использованы для сопоставления разных молекулярных теорий с опытом. Вместе с тем температурный интервал и точность имеющихся в литературе опытных адсорбционных данных при низких θ все еще недостаточны. Особенно низка точность опытных значений энтропии адсорбции и практически нет опытных значений теплоемкости адсорбированных молекул при низких θ , которые необходимы для экспериментальной проверки и уточнения вида

функции Φ . Так как получить адсорбенты с полностью однородной поверхностью, по-видимому, практически невозможно, необходимы теоретические и экспериментальные исследования адсорбции на незначительно неоднородных поверхностях для определения термодинамических характеристик адсорбции на однородной части этих поверхностей при низких заполнениях поверхности.

Л и т е р а т у р а

1. T. L. Hill. J. Chem. Phys., **17**, 520 (1949).
2. J. R. Sams, G. Constabaris, G. D. Halsey. J. Chem. Phys., **36**, 1334, (1962).
3. И. де-Бур. Динамический характер адсорбции. М., ИЛ, 1962.
4. E. L. Pace. J. Chem. Phys., **27**, 1341 (1957).
5. A. F. Devonshire. Proc. Roy. Soc., **A163**, 132 (1937).
6. J. J. Mc Alpin, R. A. Pierotti. J. Chem. Phys., **41**, 68 (1964).
7. C. Domb. Adv. Phys., **9**, 149, (1960).
8. L. E. Ballentine, D. D. Betts. Physica, **28**, 1077 (1962).
9. W. A. Steele, E. R. Keppikus. J. Chem. Phys., **43**, 292 (1965).
10. W. A. Steele, G. D. Halsey. J. Chem. Phys., **22**, 979 (1954).
11. M. P. Freeman, G. D. Halsey. J. Phys. Chem., **59**, 181 (1955).
12. S. Ono. Mem. Fac. Eng., Kyushu Univ., **12**, 9 (1950).
13. S. Ono. J. Chem. Phys., **18**, 397, (1950).
14. W. A. Steele, M. Ross. J. Chem. Phys., **35**, 850, (1961).
15. W. A. Steele. Adv. Chem. Ser., **33**, 269 (1961).
16. J. R. Sams. J. Chem. Phys., **43**, 2243 (1965).
17. Т. Л. Хилл. Статистическая механика. М., ИЛ, 1956.
18. T. L. Hill, S. Greenschlag. J. Chem. Phys., **34**, 1538 (1961).
19. T. Kwan, M. P. Freeman, G. D. Halsey. J. Phys. Chem., **59**, 600 (1955).
20. S. Ono. J. Phys. Soc. Japan, **6**, 10 (1951).
21. T. L. Hill, N. Saito. J. Chem. Phys., **34**, 1543 (1961).
22. W. A. Steele, S. Ross. J. Chem. Phys. **33**, 464 (1960).
23. W. A. Steele. J. Phys. Chem., **69**, 3446 (1965).
24. J. A. Barker, D. H. Everett. Trans. Faraday Soc., **58**, 1608 (1962).
25. B. W. Holland. Trans. Faraday Soc., **61**, 546 (1965).
26. T. L. Hill. J. Phys. Chem., **63**, 456 (1959).
27. Д. П. Пошкус. Ж. физ. химии, **39**, 2962 (1965).
28. G. Constabaris, J. R. Sams, G. D. Halsey. J. Phys. Chem., **65**, 367 (1961).
29. J. R. Sams, G. Constabaris, G. D. Halsey. J. Phys. Chem., **64**, 1689 (1960).
30. A. L. Myers, J. M. Prausnitz. Trans. Faraday Soc., **61**, 755 (1965).
31. А. Г. Безус, В. П. Древинг, А. В. Киселев. Ж. физ. химии, **38**, 59, 2924 (1964).
32. Д. П. Пошкус, А. Я. Афреймович. Ж. физ. химии, **42**, 1201 (1968).
33. И. Н. Годнев. Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным. М., Гостехтеоретиздат, 1956, гл. 9 и 10.
34. А. В. Киселев, Д. П. Пошкус, А. Я. Афреймович. Ж. физ. химии, **42**, 2546, 2553 (1968).
35. Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., ИЛ, 1961.
36. M. P. Freeman. J. Phys. Chem., **64**, 32 (1960).
37. R. Yaris, J. R. Sams. J. Chem. Phys., **37**, 571 (1962).
38. K. S. Pitzer. W. D. Gwinn. J. Chem. Phys., **10**, 428 (1942).
39. А. В. Киселев, Д. П. Пошкус. Ж. физ. химии, **39**, 398 (1965).
40. D. White, E. N. Lassetre. J. Chem. Phys., **32**, 72 (1960).
41. А. В. Киселев, Д. П. Пошкус. Ж. физ. химии, **43**, 285, (1969).
42. Л. Д. Белякова, А. В. Киселев, Н. В. Жовалева. Ж. физ. химии, **40**, 1494 (1966).
43. А. В. Киселев, Д. П. Пошкус. Ж. физ. химии, **41**, 2647 (1967).
44. Д. Блохинцев, Ш. Шефтер. Усп. химии, **3**, 586 (1934).
45. Б. В. Ильин. Природа адсорбционных сил. М.—Л., Гостехтеоретиздат, 1952.
46. Y. E. Dzyaloshinskii, E. M. Lifshitz, L. P. Pitaevskii. Adv. Phys., **10**, 165 (1961).
47. O. Sinanoglu, K. S. Pitzer. J. Chem. Phys., **32**, 1279 (1960).
48. A. D. Mc Lachlan. Mol. Phys., **7**, 381 (1964).
49. G. Constabaris, G. D. Halsey. J. Chem. Phys., **27**, 1433 (1957).

50. *M. P. Freeman*. J. Phys. Chem., **62**, 723 (1958).
51. *J. P. Olivier, S. Ross*. Proc. Roy. Soc., **A265**, 447 (1962).
52. *J. R. Sams, R. Yaris*. J. Phys. Chem., **67**, 1931 (1963).
53. *R. Wolf, J. R. Sams*. J. Phys. Chem., **69**, 1129 (1965).
54. *J. R. Sams*. J. Chem. Phys., **37**, 1883 (1962).
55. *J. R. Sams*. Mol. Phys., **9**, 195 (1965).
56. *D. H. Everett*. Discuss Faraday Soc., **40**, 177 (1965).
57. *R. Wolf, J. R. Sams*. J. Chem. Phys., **44**, 2181 (1966).
58. *R. M. Barrer*. Proc. Roy. Soc., **A161**, 476 (1937).
59. *A. D. Crowell, D. M. Young*. Trans. Faraday Soc., **49**, 1080 (1953).
60. *A. D. Crowell*. J. Chem. Phys., **22**, 1397 (1954); **26**, 1407 (1957).
61. *Н. Н. Авуль, А. В. Киселев*. Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 230.
62. *Н. Н. Авуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев, И. А. Лыгина*. Ж. физ. химии, **30**, 2106 (1956); Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 1304; **1957**, 1021.
63. *Н. Н. Авуль, А. В. Киселев*. Докл. АН СССР, **112**, 673 (1957).
64. *Н. Н. Авуль, А. А. Исиримян, А. В. Киселев, И. А. Лыгина, Д. П. Пошкус*. Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 1314.
65. *Н. Н. Авуль, А. В. Киселев, И. А. Лыгина, Д. П. Пошкус*. Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1196.
66. *Н. Н. Авуль, А. В. Киселев, И. А. Лыгина*. Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1395, 1404; **1962**, 32, 1346.
67. *Ю. Г. Рубежный*. Ж. физ. химии, **40**, 2190 (1966).
68. *A. D. Crowell, R. B. Steele*. J. Chem. Phys., **34**, 1347 (1961).
69. *A. D. Crowell, Chai Ok Chang*. J. Chem. Phys., **38**, 2584 (1963).
70. *J. R. Sams*. Trans. Faraday Soc., **60**, 149 (1964).
71. *E. F. Meyer, V. R. Deitz*. J. Phys. Chem., **71**, 1521 (1967).
72. *А. В. Киселев, Д. П. Пошкус*. Докл. АН СССР, **132**, 876 (1960); Ж. физ. химии, **36**, 1735, (1962); **37**, 770 (1963); Trans. Faraday Soc., **59**, 176 (1963).
73. *А. В. Киселев, Д. П. Пошкус*. Докл. АН СССР, **139**, 1145 (1961); Trans. Faraday Soc., **59**, 428 (1963); Ж. физ. химии, **37**, 608 (1963).
74. *А. В. Киселев, Д. П. Пошкус, А. Я. Афреймович*. Ж. физ. химии, **38**, 1514 (1964).
75. *А. В. Киселев, Д. П. Пошкус, А. Я. Афреймович*. Ж. физ. химии, **39**, 1190 (1965).
76. *D. P. Poshkus*. Discuss. Faraday. Soc., **40**, 195 (1965).
77. *R. A. Pierotti, J. C. Petricciani*. J. Phys. Chem., **64**, 1596 (1960).
78. *A. D. Crowell, Chai Ok Chang*. J. Chem. Phys., **43**, 4364 (1965).
79. *G. Curthoys, P. E. Elkington*. J. Phys. Chem., **71**, 1477 (1967).
80. *А. И. Кутайгородский*. Докл. АН СССР, **137**, 116 (1961).
81. *А. И. Кутайгородский, К. В. Мирская*. Кристаллография, **6**, 507 (1961); **9**, 174 (1964).
82. *А. И. Кутайгородский, Б. Д. Корешков, А. Г. Кулькин*. Физика тв. тела, **7**, 643 (1965).
83. *A. Muller*. Proc. Roy. Soc., **A154**, 624 (1936).
84. *Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын*. Конформации макромолекул. М., «Наука», 1964.
85. *Н. П. Борисова, М. В. Волькенштейн*. Ж. структ. химии, **2**, 346 (1961).
86. *А. В. Киселев*. Ж. физ. химии, **38**, 2753 (1964).
87. *M. Ross, W. A. Steele*. J. Chem. Phys., **35**, 862 (1961).
88. *K. S. Pitzer*. Adv. Chem. Phys., **2**, 59 (1959).
89. *А. В. Киселев, Д. П. Пошкус*. Ж. физ. химии, **32**, 2824 (1958).
90. *П. Бройер, А. В. Киселев, А. А. Лопаткин*. Докл. АН СССР, **171**, 1126 (1966).
91. *Д. П. Пошкус, А. Я. Афреймович*. Ж. физ. химии, **40**, 2185 (1966).
92. *А. В. Киселев, Д. П. Пошкус*. Ж. физ. химии, **37**, 1504 (1963); Trans. Faraday Soc., **59**, 1438 (1963).
93. *J. G. Kirkwood*. Phys. Z., **33**, 57 (1932).
94. *R. L. Gale, R. A. Beebe*. J. Phys. Chem., **68**, 555 (1964).
95. *S. Ross, W. Winkler*. J. Colloid Interface Sci., **10**, 319, 330, (1955).
96. *А. А. Исиримян, А. В. Киселев*. Ж. физ. химии, **36**, 1164 (1962); J. Phys. Chem., **65**, 601 (1961).
97. *А. В. Киселев, Е. А. Пасконова, Р. С. Петрова, К. Д. Щербакова*. Ж. физ. химии, **38**, 161 (1964).
98. *S. Ross, J. K. Saelens, J. P. Olivier*. J. Phys. Chem., **66**, 696 (1962).

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ТЕОРИЯ АДсорбЦИИ НА НЕПорИСТЫХ И ПорИСТЫХ ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

П. БРОЙЕР, А. А. ЛОПАТКИН

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
химический факультет*

Несмотря на то, что к настоящему времени в области адсорбции накоплен огромный фактический материал и применению статистической термодинамики к поверхностным явлениям посвящено очень много работ [1—11], единой достаточно обоснованной молекулярной теории адсорбции пока не существует, что свидетельствует о сложности проблемы.

В статье Пошкус [12] рассмотрена молекулярная теория адсорбции на неспецифических адсорбентах, не содержащих на поверхности ионов или полярных функциональных групп. В настоящей статье мы ограничимся кратким обзором общей теории адсорбции газов и паров на твердых поверхностях и ее применением к адсорбции на ионных непористых кристаллах (галоидные соли щелочных металлов) и ионных пористых кристаллах (цеолиты типа А и X). Приводятся также полученные в нашей лаборатории результаты расчетов термодинамических свойств простых молекул, адсорбированных на этих кристаллах.

При рассмотрении теоретических расчетов в адсорбции необходимо различать два вида задач, которые при этом возникают: принципиальные задачи, которые касаются самого метода рассмотрения поверхностных явлений, и задачи технические, относящиеся к способам расчета и преодолению возникающих при расчете математических трудностей.

Целесообразно начать с описания общих моделей, к которым может быть применена молекулярная статистика. Следует отметить, что мы не стремились к полноте изложения проблемы, а касались только основных точек зрения. В частности, особое внимание обращалось на те расчеты, которые позволяют производить сравнение с экспериментом. Обзор чисто теоретических работ можно найти в [5, 10].

ПРИМЕНЕНИЕ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ В АДсорбЦИИ

Общая характеристика задачи

Все работы в этой области могут быть разделены на две большие группы в соответствии с принятыми моделями. Первая группа включает работы, которые так или иначе используют решеточные модели и потому относятся к локализованной адсорбции [13, 14]. В решеточных моделях можно учесть взаимодействие между адсорбированными молекулами, причем не только с ближайшими соседями, но и с более удаленными (см. ссылки в [15]). Существенные особенности решеточной модели: 1) она применима к поверхности кристаллических адсорбентов, 2) в ней не учитывается непрерывная зависимость потенциального поля вблизи поверхности от координат x , y и z и 3) в ней рассматривается полное содержание вещества в адсорбции-

онном слое, а не гиббсовский избыток. Решеточная модель успешно применялась для предсказания и описания двумерных фазовых переходов.

Ко второй группе относятся работы, в которых используются методы, развитые в теории неидеальных газов (вириальные разложения, неприводимые интегралы, функции распределения и т. д.). Существенные особенности этой модели: 1) она является более общей, поверхность рассматривается просто как причина отклонения газа от идеального состояния, 2) не делается никаких предположений о строении поверхности (конечно, при расчетах необходимо вводить ряд допущений) и о характере адсорбции (локализованность или нелокализованность), 3) адсорбция может быть определена по Гиббсу (как избыток), что соответствует экспериментально определяемым величинам. Общность этой модели является, однако, существенным препятствием при численных расчетах.

В обеих группах работ имеется множество вариантов, но постепенно определился общий подход [13], который до известного момента одинаков во всех случаях и только на некоторой стадии вводятся допущения и упрощения, связанные с определенной моделью. Необходимо отметить, что и в общем подходе существуют ограничения. Так, в нем, например, не учитывается изменение самого адсорбента при адсорбции.

Рассмотрим кратко этот подход. Адсорбционную систему можно рассматривать как находящуюся в материальном и тепловом контакте с окружающей средой. Поэтому для ее описания лучше всего применить T, μ — распределение или, другими словами, большую статистическую сумму, которая для однокомпонентной системы определяется уравнением [13]

$$\Xi(T, \mu, V) = \sum_{N \geq 0} Q(T, V, N) \lambda^N, \quad (1)$$

где абсолютная активность λ связана с химическим потенциалом следующим образом:

$$\lambda = \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) \quad (2)$$

и $Q(T, V, N)$ — статистическая сумма канонического распределения. С помощью большой статистической суммы можно определить термодинамические свойства системы. В частности, наиболее интересная для адсорбции величина — среднее число частиц в системе — дается выражением

$$\bar{N}(T, V, \mu) = kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{T, V} = \lambda \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda} \right)_{T, V}. \quad (3)$$

При $T = \text{const}$ получается уравнение изотермы адсорбции. В предельном случае, когда длина волны, соответствующая тепловому движению, значительно меньше среднего расстояния между частицами и одновременно меньше некоторой длины, характеризующей потенциал взаимодействия [16], статистическая сумма $Q(T, V, N)$ для однокомпонентной системы выражается формулой

$$Q(T, V, N) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \exp \left[-\frac{H(p, q)}{kT} \right] d^{3N}p d^{3N}q, \quad (4)$$

где H — классический гамильтониан системы, а интегрирование производится по обобщенным координатам системы в фазовом пространстве. В том случае, когда только некоторые степени свободы, которым соответствуют разделяющиеся переменные, могут рассматриваться как классические, получаем [13]

$$\begin{aligned} H &= H_{\text{класс}} + H_{\text{кв}}, \\ Q &= Q_{\text{класс}} Q_{\text{кв}}. \end{aligned} \quad (5)$$

Если гамильтониан системы известен, можно вычислить статистическую сумму. Когда переменные в гамильтониане разделяются, т. е. ряд членов зависит только от обобщенных импульсов p , а остальные зависят только от обобщенных координат q , то можно провести интегрирование по импульсам. Тогда для одноатомного (адсорбированного) газа уравнение (4) примет вид

$$Q(T, V, N) = \frac{Z}{N! \Lambda^{3N}}, \quad (6)$$

где

$$\Lambda = \frac{h}{(2\pi m k T)^{1/2}} \quad (7)$$

— вклад, соответствующий энергии поступательного движения, а

$$Z(T, V, N) = \int_V \dots \int_V \exp \left[-\frac{U}{kT} \right] dr_1 \dots dr_N \quad (8)$$

— так называемый конфигурационный интеграл; $U(r_1 \dots r_N)$ — полная потенциальная энергия системы; r_1, \dots, r_N — векторы, указывающие положение составляющих систему частиц. Если величина $Z(T, V, N)$ найдена, то все термодинамические свойства адсорбированного газа выводятся далее из статистической суммы Q [уравнение (6)]. Однако в действительности нужно было бы произвести в (8) сложное $3N$ -кратное интегрирование, которое в общем случае выполнить нельзя. Поэтому прибегают к различным приближениям. Упомянутые выше два подхода как раз и характеризуются различными приближениями, вводимыми при расчете $Q(T, V, N)$. Ниже эти приближения будут кратко описаны. Одновременно с введением приближений для статистической суммы появляются некоторые термины, такие, как локализованная и нелокализованная адсорбция, однородность и неоднородность поверхности и т. п., а также термины, которые относятся к характеру взаимодействия адсорбированных молекул с поверхностью, а именно — физическая или вандерваальсова адсорбция, неспецифическая и специфическая адсорбция, хемосорбция. Все эти термины общеприняты в области адсорбции, однако они были введены только потому, что при современном состоянии науки нельзя дать единое описание адсорбционной системы, не разделяя взаимодействия на отдельные составляющие.

Рассмотрим кратко приближения при расчете статистической суммы.

Решеточные теории

Решеточная модель используется не только в адсорбции, но также в теории жидкостей и кристаллических твердых тел [13]. В этой модели рассматривается упорядоченная система адсорбционных центров или центров локализации. Каждому занятому центру приписывается определенная (одинаковая для всех центров или для некоторой большой группы [17]) постоянная потенциальная энергия взаимодействия с молекулой адсорбата (центрами могут быть и уже адсорбированные молекулы, как в решеточной теории полимолекулярной адсорбции). В более совершенных вариантах [14] вводится также взаимодействие адсорбированных молекул друг с другом. Полное взаимодействие представляется как сумма парных взаимодействий, каждому из которых также приписывается некоторая постоянная энергия. В работах, посвященных так называемой теории порядка \approx беспорядок [15], показано, что можно в принципе учитывать неограниченное число соседей (все более удаленных). В зависимости от сложности решеточной модели сумма по состояниям $Q(T, V, N)$ записывается

по-разному. В простейшем случае, когда нет взаимодействия адсорбированных молекул друг с другом [14],

$$Q(T, B, N) = \frac{B!}{N!(B-N)!} j^N(T). \quad (9)$$

В этом уравнении проявляются все черты, характерные для решеточной модели. Объем, по которому должно производиться интегрирование в конфигурационном интеграле, заменяется числом центров локализации B . В соответствии с этим возникает конфигурационный множитель, показывающий число способов, которым может получиться данная система. Сумма по состояниям $j(T)$ характеризует движение молекулы в окрестности центра локализации. Как правило, поступательное движение, приводящее к (7), заменяют колебательным [5] (или только составляющую, перпендикулярную к поверхности, или вдоль всех трех пространственных координат). Для вывода уравнения изотермы адсорбции конкретный вид $j(T)$ неважен. В величину $j(T)$ входит также потенциальная энергия взаимодействия молекулы с центром локализации.

Усложнение модели приводит к усложнению конфигурационного множителя (не всегда его можно даже записать, иногда приходится определять приближенно [14]), и появляется новый множитель, в который входит энергия взаимодействия адсорбат — адсорбат и координационное число, характеризующее количество ближайших соседей в решетке [14]

$$Q(T, V, N) = \sum_{N_{AA}} g(N, N_{AA}) \exp\left(-\frac{N_{AA} 2w}{zkT}\right) j^N(T), \quad (9a)$$

где $g(N, N_{AA})$ — конфигурационный множитель; N_{AA} — число пар ближайших соседей; w — энергия взаимодействия двух соседних адсорбированных молекул; z — координационное число решетки.

В теории порядок \rightleftharpoons беспорядок разработаны численные методы для расчета теоретических изотерм адсорбции, потому что представить их в аналитической форме невозможно, но принцип подхода тот же. В двухуровневой модели поверхности кристаллических солей со ступенями роста [17] также была использована решеточная модель для вывода изотермы адсорбции. Вообще получение изотермы адсорбции с некоторыми коэффициентами (которые можно в принципе найти из опыта) является более простой задачей, чем теоретический численный расчет констант адсорбционного равновесия. Эти изотермы обычно согласуются с соответствующими экспериментальными данными в области не очень больших заполнений.

Вирialное разложение

Этот метод, очевидно, в некотором отношении связан с нахождением уравнения состояния адсорбированного вещества. Используя уравнение состояния и адсорбционное уравнение Гиббса, можно получить в принципе, например, уравнение изотермы адсорбции. Однако в уравнение состояния входит полное количество вещества, а в уравнение Гиббса — избыток, так что здесь есть некоторая принципиальная несогласованность в определениях, хотя численная поправка для адсорбции газов пренебрежимо мала. В работах [13, 18—20] дано статистическое определение адсорбции в соответствии с определением Гиббса и получено вирialное разложение для газа, неидеальность которого вызвана наличием адсорбирующей поверхности.

Основное уравнение для однокомпонентного газа можно записать так:

$$\ln \Xi / \Xi^0 = \ln \Xi_{\text{адс}} = \sum_{j \geq 1} V (b_j - b_j^0) z^j, \quad (10)$$

где Ξ^0 — большая статистическая сумма газа, заключенного в объеме V , при отсутствии адсорбента; Ξ — то же в присутствии адсорбента при условии, что химический потенциал неадсорбированного газа имеет прежнее значение; b_j и b_j^0 — коэффициенты, аналогичные вириальным коэффициентам неидеального газа. Величина z (активность) определяется уравнением

$$z = \frac{Q_1^0}{V} \lambda, \quad (11)$$

где Q_1^0 — статистическая сумма одной изолированной молекулы в отсутствие адсорбента.

При расчетах обычно предполагают, что неадсорбированный газ является идеальным и что полную потенциальную энергию N адсорбированных молекул можно записать в виде

$$U_N = \sum_{i=1}^N \bar{u}(\mathbf{r}_i) + \sum_{1 \leq i < j \leq N} u(r_{ij}), \quad (12)$$

где $\bar{u}(\mathbf{r}_i)$ — потенциальная энергия взаимодействия i -й молекулы, находящейся в точке \mathbf{r}_i , с адсорбентом; $u(r_{ij})$ — энергия взаимодействия i -й и j -й молекул. Таким образом, второй член дает энергию межмолекулярного взаимодействия как сумму парных взаимодействий. Если пренебречь взаимодействием адсорбат — адсорбат (т. е. положить $\sum u(r_{ij}) = 0$) и использовать выражение для химического потенциала идеального газа (находящегося в равновесии с адсорбированным веществом), то из (10) получим закон Генри

$$\bar{N}_{\text{адс}} = \frac{V}{kT} \frac{Q_1 - Q_1^0}{Q_1^0} \bar{p}. \quad (13)$$

Если адсорбция определяется не как избыток вещества, а как полное его количество в поверхностном слое, получаем

$$\bar{N}_{\text{адс}} = \frac{V}{kT} \frac{Q_1}{Q_1^0} \bar{p}, \quad (13a)$$

где Q_1 — статистическая сумма одной изолированной адсорбированной молекулы. В сумму Q_1 входит конфигурационный интеграл.

По уравнению (13a) было сделано много численных расчетов адсорбционного равновесия, в частности для инертных газов и C_6H_6 на графитированной саже [12], Ne и Ag на цеолите NaA [21] и Ag на грани (100) кристалла KCl [22]. Можно отметить, что закон Генри при $p \rightarrow 0$ применим независимо от того, является ли адсорбция подвижной или локализованной, и справедлив как для однородной, так и для неоднородной поверхности [5].

Расчет вириальных коэффициентов требует большого количества вычислений. Из многочисленных работ, посвященных этому вопросу, можно назвать расчеты адсорбции инертных газов на графите и на поверхности конденсированных пленок инертных газов (см. ссылки в [23] и [24]).

РАСЧЕТ АДсорбЦИОННОГО ПОТЕНЦИАЛА

Для расчетов по уравнению (13) (а тем более для определения вириальных коэффициентов высших порядков) необходимо знать адсорбционный потенциал как функцию координат. Взаимодействие между молекулой и поверхностью твердого тела является по своей природе электромагнитным и поэтому должно описываться квантовой механикой. В том случае, когда равновесное распределение заряда системы таково, что не происходит переходов электронов между участвующими частицами, и взаимодействующие компоненты сохраняют, таким образом, свою индивидуальность, можно говорить о физических силах. Физическую адсорбцию обычно связывают именно с такого рода взаимодействиями.

Поскольку решить уравнение Шредингера для системы молекула — твердое тело невозможно, прибегают к различным, довольно грубым, приближениям. Первое приближение — разделение межмолекулярного потенциала взаимодействия на несколько составляющих, а именно, на энергию отталкивания, дисперсионную энергию, индукционную и электростатическую энергию. Следующее приближение заключается в том, что адсорбционный потенциал представляют как сумму парных взаимодействий. Предположение об аддитивности обосновано только для взаимодействий, описываемых во втором приближении теории возмущений, а не для взаимодействий первого порядка, к которым относится энергия отталкивания. Поэтому применение адсорбционного потенциала в виде суммы парных взаимодействий может быть оправдано лишь тем, что, во-первых, такая запись потенциалов более удобна для вычислений и, во-вторых, рассчитанные величины достаточно хорошо соответствуют результатам эксперимента.

Задача определения энергии взаимодействия изолированной простой молекулы с кристаллическим (упорядоченным в пространстве) адсорбентом может быть решена только приближенно, причем степень приближения остается неизвестной из-за неточности самих формул для потенциала взаимодействия. Это неоднократно обсуждалось в литературе (см., например, [10, 25]).

Кроме принципиальных трудностей (выбор формы потенциала, определение констант притяжения, выбор метода для определения констант отталкивания и т. д.) возникают трудности расчетные — главным образом вычисление так называемых решеточных сумм, т. е. сумм вида $\sum r_{ik}^{-p}$, где r_{ik} — расстояние между i -м положением молекулы адсорбата и k -м силовым центром (центром атома или иона) решетки адсорбента; p — целое число ($p = 2, 6, 8, 12$), зависящее от выбора потенциала взаимодействия. Хотя r^{-p} с увеличением r уменьшается быстро, все же оказывается необходимым производить суммирование по большому числу атомов. Это весьма трудоемкий процесс, поэтому было сделано очень мало попыток определить «потенциальный рельеф» вблизи поверхности. Обычно или заменяют суммирование интегрированием (по объему [5] или слоям [9]), или производят непосредственное суммирование для небольшого числа положений молекулы адсорбата вблизи поверхности [40]. Таким образом, оказывается возможным лишь приближенно оценить конфигурационный интеграл в выражении (13). Для индукционной составляющей потенциала были найдены формулы [26], позволяющие рассчитывать эту величину (для простых кубических знакопеременных решеток) как функцию трех координат. Были получены также формулы, позволяющие рассчитывать решеточные суммы типа $\sum r_{ik}^{-p}$ для решеток, которые можно представить как суперпозицию прямоугольных подрешеток Браве (см. ссылки в [27]). В этом случае решеточные суммы получаются так же, как функции пространственных координат.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Адсорбция на непористых ионных кристаллах

В большинстве работ, посвященных расчетам энергии адсорбции инертных газов на кристаллах типа NaCl, ограничивались вычислением адсорбционного потенциала, который и сравнивали с экспериментальными теплотами адсорбции (см. [4, 10]). Молекулярная статистика использовалась для описания адсорбционного равновесия только в работе [28], где приведены некоторые расчеты с помощью решеточной теории. В нашей лаборатории был проведен расчет для адсорбции аргона на KCl по формуле (13а) с численным решением конфигурационного интеграла.

Рассмотрим кратко схему расчета. Потенциал взаимодействия атома аргона с полубесконечной решеткой KCl был взят в виде

$$\begin{aligned} \varphi = & -C_{K^+-Ar} \left\{ \sum_i r_i^{-6} \right\} - C_{Cl^--Ar} \left\{ \sum_i r_i^{-6} \right\} + B_{K^+-Ar} \left\{ \sum_i r_i^{-12} \right\} + \\ & + B_{Cl^--Ar} \left\{ \sum_i r_i^{-12} \right\} + \Phi_{\text{инд}}, \end{aligned} \quad (14)$$

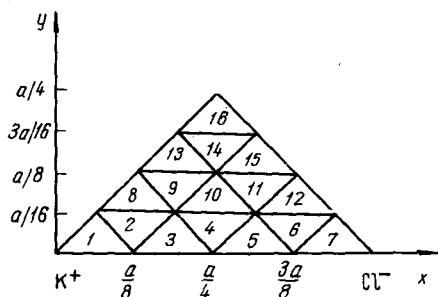
где C — константы притяжения, рассчитываемые по одной из известных формул (в данном случае по формуле Кирквуда — Мюллера [25]); B — константы отталкивания, которые определялись из парных взаимодействий с учетом индукционной энергии; $\Phi_{\text{инд}}$ — индукционная составляющая. С помощью формул, полученных в [26, 27] и в [22], можно представить потенциал в виде

$$\begin{aligned} \varphi(x, y, z) = & W(z) + P(z) \left(\cos 4\pi \frac{x}{a} + \cos 4\pi \frac{y}{a} \right) + \\ & + Q(z) \cos 2\pi \frac{x}{a} \cos 2\pi \frac{y}{a} - \frac{\alpha}{4} D^2(z) \left(\cos^2 2\pi \frac{x}{a} + \cos^2 2\pi \frac{y}{a} \right), \end{aligned} \quad (15)$$

где α — поляризуемость атома аргона; $W(z)$, $P(z)$, $Q(z)$, $D(z)$ — коэффициенты, зависящие только от z (центр координат помещен в поверхностном узле решетки, занятом K^+); a — постоянная решетки KCl. В формуле (15) учтена периодическая зависимость потенциала от координат x и y при движении вдоль поверхности. Можно показать, что константа Генри выражается через конфигурационный интеграл следующим образом:

$$K_{a,p} = \frac{Kn_m}{RT} = \frac{n_m \iiint \exp \left[-\frac{\varphi(x, y, z)}{kT} \right] dx dy dz}{RT}, \quad (16)$$

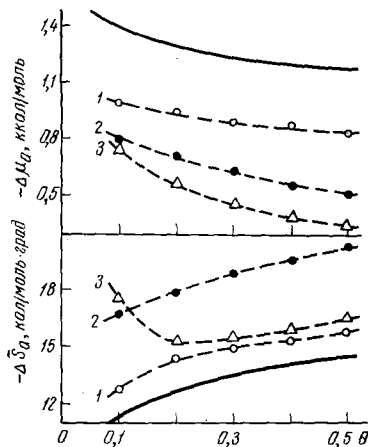
где n_m — число областей, по которым производится интегрирование, содержащихся в 1 см^2 поверхности. Для вычисления интеграла рассматривалась область интегрирования, имеющая форму призмы, в основании которой лежит треугольник (рис. 1) — наименьшая повторяющаяся фигура плоской решетки. Таким образом, $n_m = 1 \text{ см}^2 / \Delta$, где Δ — площадь этого треугольника, которая разбивалась на 16 маленьких треугольников. Значения потенциала φ по формуле (15) для пар x и y , соответствующих центральным точкам маленьких треугольников (см. рис. 1), рассчитывались с шагом $0,2 \text{ \AA}$ по z для всего интервала z , в котором значение φ заметно отличается от нуля. Заменяя интегрирование по x и y суммированием, конфигурационный интеграл в расчете на 1 см^2 поверхности можно



Р и с. 1. Область интегрирования для конфигурационного интеграла (17)

Р и с. 2. Зависимость $\Delta\mu_a$ и $\Delta\bar{S}_a$ от степени заполнения поверхности θ при адсорбции Ag на KCl

Сплошные линии — расчет; пунктирные кривые — эксперимент; 1 — по [39]; 2 — по [40]; 3 — по [41]



представить следующим образом:

$$\iiint \exp \left[-\frac{\Phi(x, y, z)}{kT} \right] dx dy dz \cong s \sum_{i=1}^{16} \int_{z_{\min}}^{z_{\max}} \exp \left[-\frac{\Phi_i(z)}{kT} \right] dz, \quad (17)$$

где s — площадь каждого из 16 маленьких треугольников (суммирование производится по 16 маленьким треугольникам). Интеграл по z рассчитывался с помощью формулы Симпсона. Таким путем были получены значения $\Delta\bar{H}_a$, $\Delta\mu_a$ и $\Delta\bar{S}_a$ [22].

Сопоставление теоретических и экспериментальных значений $\Delta\mu_a$ и $\Delta\bar{S}_a$ приведено на рис. 2. Вычисленные величины находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными для малых заполнений.

Адсорбция в полостях пористых кристаллов цеолитов

Для цеолитов, как и для непористых кристаллов, в основном проводились расчеты адсорбционного потенциала при различных предположениях и для разного числа элементов решетки (см., например, [29—31]). Некоторые авторы ограничивались лишь вычислением электростатического потенциала (и напряженности поля) внутри полости [32, 33]. Общий молекулярно-статистический подход к рассмотрению адсорбции цеолитами предложен в работе [34], однако никакие численные расчеты сделаны не были. В нашей лаборатории был проведен статистический расчет термодинамических функций Ne и Ar, адсорбированных цеолитом NaA, с использованием уравнения (13а) [21].

Рассмотрим этот расчет подробнее. Предположим, что при малых заполнениях полостей взаимодействие между молекулами отсутствует и что молекулы распределены по полостям равномерно. Это позволяет канони-

ческую сумму по состояниям для 1 г цеолита написать в следующем виде:

$$Q_1 = n_m f_1 = \frac{n_m}{\Lambda^3} \iiint_{V_n} \exp \left[-\frac{\Phi(x, y, z)}{kT} \right] dx dy dz, \quad (18)$$

где f_1 — сумма по состояниям одной молекулы адсорбата в одной полости цеолита; $n_m = 3,53 \cdot 10^{20} \text{ г}^{-1}$ [35] — число полостей на 1 г цеолита. Для f_1 использовалось квазиклассическое приближение и предполагалось, что адсорбция внутри полости не локализована. Интегрирование в конфигурационном интеграле производилось по объему полости цеолита, V_n , с использованием адсорбционного потенциала $\Phi(x, y, z)$.

Для суммы по состояниям молекул в газовой фазе также применялось квазиклассическое приближение

$$Q_1^0 = \frac{V}{\Lambda^3}. \quad (19)$$

Согласно уравнениям (13а), (18) и (19), получаем следующие выражения для изменения термодинамических функций адсорбата при переходе из стандартного газового состояния ($p_0 = 760 \text{ мм рт. ст.}$) в адсорбированное состояние:

$$\begin{aligned} a &= \frac{Kn_m}{RT} p = K_{a,p} p, \\ \Delta \bar{H}_a &= -R \left(\frac{\partial \ln K_{a,p}}{\partial 1/T} \right)_a = \Delta \bar{U}_a - RT = -\bar{Q}_{st}, \\ \Delta \bar{S}_a &= R \left(\ln p_0 + \ln K_{a,p} - \ln a - \frac{1}{T} \left[\frac{\partial \ln K_{a,p}}{\partial 1/T} \right]_a \right), \\ \Delta \mu_a &= -RT (\ln p_0 + \ln K_{a,p} - \ln a), \\ \Delta \bar{C}_V^a &= \left(\frac{\partial}{\partial T} \Delta \bar{U}_a \right)_a, \end{aligned} \quad (20)$$

где a — величина адсорбции, ммоль/г; $K_{a,p}$ — константа Генри; K — конфигурационный интеграл из уравнения (18). Потенциал взаимодействия атома адсорбата (обозначенного через M) с решеткой цеолита NaA выражался уравнением

$$\begin{aligned} \Phi(x, y, z) &= -C_{M-O}^{(6)} \sum_0 r^{-6} - C_{M-Na^+}^{(6)} \sum_{Na^+} r^{-6} - C_{M-O}^{(8)} \sum_0 r^{-8} - \\ &- C_{M-Na^+}^{(8)} \sum_{Na^+} r^{-8} + B_{M-O} \sum_0 r^{-12} + B_{M-Na^+} \sum_{Na^+} r^{-12} + \Phi_{\text{инд}}, \end{aligned} \quad (21)$$

где C — дисперсионные константы, которые рассчитывались по известным в литературе формулам [25]; $\Phi_{\text{инд}}$ — индукционная составляющая; B — константы отталкивания, которые находились из парных взаимодействий с учетом индукционной энергии. Константа B_{M-O} была рассчитана для двух значений радиуса кислорода, а именно для радиуса Полинга $r_O = 1,40 \text{ \AA}$ и для вандерваальсового радиуса $r_O = 1,52 \text{ \AA}$ [36] (таким образом, величины в уравнениях (20) рассчитывались также для этих двух значений радиуса). В решетке цеолита учитывались лишь кислородные атомы со средним зарядом $z_O = -0,25$ (обозначенные через O) и ионы Na^+ . Значения $\Phi(x, y, z)$ определялись для 40 точек на трех полуосях симметрии цеолита. Так как число полуосей в одной полости равно 26, интеграл K можно с достаточно хорошим приближением рассчитывать

по формуле

$$K \cong \frac{4\pi}{\sum_{i=1}^3 n_i} \sum_{i=1}^3 n_i \int_0^{\infty} \exp \left[-\frac{\Phi_i(\rho)}{kT} \right] \rho^2 d\rho, \quad (22)$$

где $\Phi_i(\rho)$ — адсорбционный потенциал на i -й полуоси; ρ — расстояние на полуосях; n_i — количество полуосей i -го типа. Интегралы (22) вычислялись по формуле Симпсона. Если Φ_i аппроксимировать потенциалом Леннард-Джонса и подынтегральную функцию разложить в ряд и далее использовать асимптотическое разложение ряда, можно найти для K аналитическую функцию [21], численное значение которой совпадает со значениями, полученными по (22) методом Симпсона.

На рис. 3 приведены вычисленные кривые для изменений химического потенциала $\Delta\mu_a$, дифференциальной энтропии $\Delta\bar{S}_a$ и дифференциальной энтальпии $\Delta\bar{H}_a$ для систем Ne и Ar на цеолите NaA в зависимости от величины их адсорбции. Экспериментальные данные получены Б. Г. Аристовым и Е. А. Лесник.

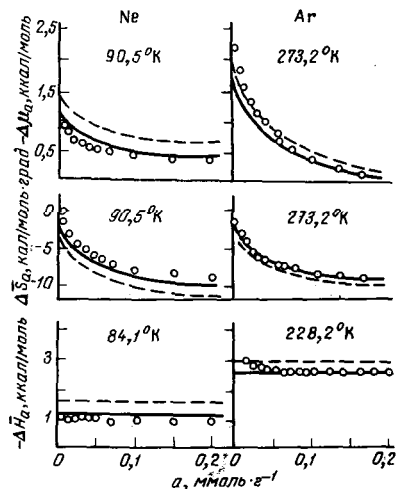
Представляет также интерес зависимость термодинамических функций адсорбированного вещества от температуры. Для таких расчетов требуется вычисление статистических интегралов типа (18) и их производных при разных температурах. На рис. 4 показаны изменения дифференциальной внутренней энергии, энтальпии и теплоемкости для Ne и Ar в большом интервале температур. Эти кривые несколько необычны и представляют пока в основном только чисто теоретический интерес, так как экспериментальные данные для малых заполнений поверхности, относящиеся к разным температурам, известны только для $\Delta\mu_a$.

На рис. 5 приведено сравнение температурной зависимости теоретических и экспериментальных констант Генри для адсорбции Ne и Ar на цеолите NaA. Для теплоемкости сходные результаты получил Хилл [37] на основании модели, близкой к нашей. Он объясняет наличие максимума на кривой переходом локализованной адсорбции в подвижную. Можно показать, что в случае нашей модели, так же как у Хилла, при $T \rightarrow 0$ $\Delta C \rightarrow 0$.

Некоторые усовершенствования схемы расчета и ее применение к сферическим и аксиальносимметричным молекулам, адсорбированным на различных катионных формах цеолитов типа A и X

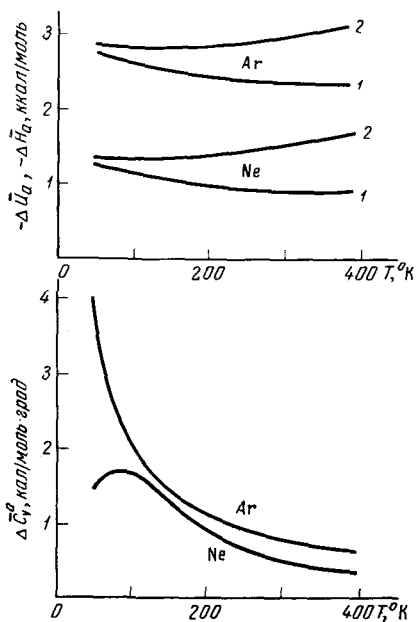
Дальнейшее усовершенствование расчета по описанной выше модели адсорбции на цеолитах заключается в более точном вычислении конфигурационного интеграла [22]. Для этого недостаточно рассматривать адсорбционный потенциал только на полуосях симметрии, а нужно построить более густую сетку для возможных положений молекулы адсорбата внутри полости. В последнее время нами разработана улучшенная схема вычисления потенциала адсорбции и конфигурационного интеграла. По этой схеме расчет Φ производится для очень большого количества направлений (~ 900) в полости цеолитов типа A и X (для любых катионных форм). Для вычисления решеточных сумм используются преобразования симметрии данного типа кристаллов. Кроме того, в этой схеме предусмотрен расчет для небольших многоатомных молекул, обладающих дипольными и квадрупольными моментами с аксиальной симметрией. Для этих молекул рассматривается следующий потенциал:

$$\Phi = \Phi_{\text{дисп}} + \Phi_{\text{эл}} + \Phi_{\text{инд}} + \Phi_{\text{отт}}, \quad (23)$$

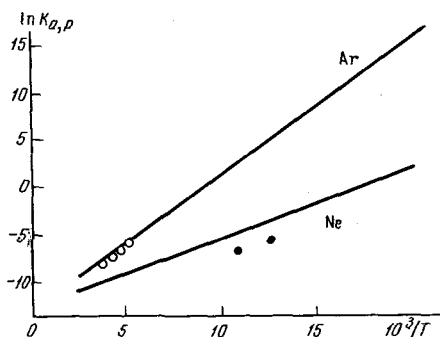


Р и с. 3. Зависимость химического потенциала, дифференциальной энтропии и дифференциальной энтальпии при адсорбции Ne и Ar на цеолите NaA от количества адсорбированного вещества

Линии — расчет, точки — эксперимент. Сплошная линия — $r_0 = 1,52$ Å, пунктирная — $r_0 = 1,40$ Å.



Р и с. 4. Зависимость изменения $\Delta\bar{U}_a$ (1), $\Delta\bar{S}_a$ (2) и $\Delta\bar{H}_a$ от температуры для Ne и Ar, адсорбированных цеолитом NaA



Р и с. 5. Зависимость логарифма константы Генри от обратной температуры для Ne и Ar, адсорбированных цеолитом NaA

Линии — расчет; точки — эксперимент

где для $\Phi_{\text{дисп}}$ используется потенциал, зависящий от угла ϑ [38], а для $\Phi_{\text{отт}}$ — потенциал для сферических молекул. Для электростатической и индукционной энергии рассматривается мультипольное разложение до квадрупольного члена. Затем проводится усреднение по всем ориентациям молекулы адсорбата относительно поверхности полости путем интегрирования по ϑ [25]:

$$\bar{\Phi} = \frac{\int \Phi \left[\exp \left(-\frac{\Phi}{kT} \right) \right] \sin \vartheta d\vartheta}{\int \left[\exp \left(-\frac{\Phi}{kT} \right) \right] \sin \vartheta d\vartheta} \quad (24)$$

Так как обычное разложение подынтегральной функции по Φ/kT [25] для адсорбции производить нецелесообразно (из-за низких температур и больших Φ), то эти интегралы решаются аналитическим методом, что приводит к потенциалам, зависящим от температуры,

$$\Phi = \sum_k A r_k^{-p} f(A r_k^{-p}), \quad (25)$$

где суммирование производится по k -му элементу решетки; A — коэффициент, зависящий от температуры и молекулярных констант молекулы адсорбата и элемента решетки (например, дисперсионной константы, дипольного момента μ и т. п.); $f(A r_k^{-p})$ — трансцендентная сложная функция, по форме напоминающая функцию Ланжевена. Для простоты расчета решеточных сумм функция f заменяется более простой аппроксимирующей функцией. Для получения численных значений термодинамических функций по уравнению (13) в случае низких заполнений поверхности расчетная схема представлена в виде программы для ЭВМ. По данной схеме проводятся численные расчеты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Даже некоторые общие предположения о свойствах потенциала взаимодействия позволяют при использовании статистики сделать ряд чрезвычайно полезных качественных выводов о поведении системы (в частности адсорбционной). Конкретизация вида потенциала позволяет производить количественные расчеты, которые, как правило, находятся в согласии с экспериментальными данными. Таким образом, при всем несовершенстве теории межмолекулярных взаимодействий ее применение может оказаться полезным при исследовании сложных систем.

Л и т е р а т у р а

1. J. K. Roberts. Some Problems in Adsorption. Cambridge University Press, London, 1939.
2. С. Брунауэр. Адсорбция газов и паров. М., ИЛ, 1948.
3. A. R. Miller. The Adsorption of Gases on Solids. Cambridge University Press, London, 1949.
4. Б. В. Ильин. Природа адсорбционных сил. М., Гостехтеоретиздат, 1952.
5. Т. Хилл. Сб. «Катализ. Вопросы теории и методы исследования». М., ИЛ, 1955.
6. Б. Тренкел. Хемосорбция. М., ИЛ, 1958.
7. Я. Х. де-Бур. Сб. «Катализ. Некоторые вопросы теории и технологии органических реакций». М., ИЛ, 1959.
8. Я. де-Бур. Динамический характер адсорбции. М., ИЛ, 1962.
9. S. Ross, J. P. Olivier. On Physical Adsorption. Intersci. Publ., 1961.

10. D. M. Young, A. D. Crowell. Physical Adsorption of Gases. Butterworths, London, 1962.
11. С. Оно, С. Кондо. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М., ИЛ, 1963.
12. Д. П. Пошкус. Настоящий сборник, стр. 9.
13. Т. Х. Хилл. Статистическая механика. М., ИЛ, 1960.
14. Р. Фаулер, Э. Гуггенгейм. Статистическая термодинамика. М., ИЛ, 1949.
15. J. M. Honig. Advances in Chemistry, 33, 239 (1961).
16. К. Хуанг. Статистическая механика. М., ИЛ, 1966.
17. W. J. Dunning. J. Phys. Chem., 67, 2203 (1963).
18. A. Wheeler. American Chemical Society Meeting Atlantic City, 1949.
19. S. Оно. J. Chem. Phys., 18, 397 (1950); J. Phys. Soc. Japan, 6, 10 (1951).
20. M. P. Freeman, G. D. Halsey. J. Phys. Chem., 59, 181 (1955).
21. П. Бройер, А. В. Киселев, Е. А. Лесник, А. А. Лопаткин. Ж. физ. химии, 42, 2556 (1968).
22. А. В. Киселев, А. А. Лопаткин, Е. А. Разумова. Ж. физ. химии, 43, 1795 (1969).
23. W. A. Steele. Advances in Chemistry, 33, 123 (1961).
24. W. A. Steele, E. R. Kebbikus, J. Chem. Phys., 43, 1292 (1965).
25. Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., ИЛ, 1961.
26. J. E. Lennard-Jones, B. M. Dent. Trans. Faraday Soc., 24, 92 (1928).
27. Г. Ф. Степанец, А. А. Лопаткин. Ж. физ. химии, 41, 2746 (1967).
28. B. B. Fisher, W. C. Mc Millan. J. Chem. Phys., 28, 549 (1958).
29. R. M. Barrer, S. Wasilewski. Trans. Faraday Soc., 57, 1140 (1961).
30. R. M. Barrer, R. M. Gibbons. Trans. Faraday Soc., 59, 2569, 2875, (1963); 61, 948 (1965).
31. C. Rees, C. J. Williams. Trans. Faraday Soc., 60, 1973 (1964).
32. P. E. Pickert, J. A. Rabo, E. Dempsey, V. Shomaker. Proceedings of the 3 International Congress of Catalysis. Amsterdam, 1964.
33. E. Dempsey. Molecular Sieves. London, 1967.
34. В. А. Бакаев. Докл. АН СССР, 167, 369 (1966).
35. А. В. Киселев, А. А. Лопаткин. Кинетика и катализ, 4, 786 (1963).
36. A. Bondi. J. Phys. Chem., 68, 441 (1964).
37. T. L. Hill. J. Chem. Phys., 14, 441 (1946).
38. A. D. Buckingham. Discuss. Faraday Soc., 40, 232 (1965).
39. W. J. C. Orr. Proc. Roy. Soc., A173, 349 (1939).
40. T. Hayakawa. Bull. Chem. Soc. Japan, 30, 243 (1957).
41. Б. Г. Аристов, А. В. Киселев, В. М. Лукьянович, В. И. Трофимов, С. Шпигель. Ж. физ. химии, 42, 989 (1968).

КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ВОПРОСУ О СЛАБЫХ И СИЛЬНЫХ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯХ

*Я. КОУТЕЦКИ, П. ГОХМАНН,
Й. ПАЛДУС, Р. ПОЛАК, Й. ЧИЖЕК*

*Институт физической химии Чехословацкой академии наук,
Прага*

Предлагаемое сообщение содержит результаты работ, имеющих отношение к квантовохимическому истолкованию явлений, связанных со слабыми взаимодействиями. Рассматриваемые работы затрагивают только несколько специальных вопросов из упомянутой области, и сообщение поэтому не носит обзорного характера. По этой причине в список литературы включены только использованные нами работы.

Мы считаем приятной обязанностью отметить, что значительная часть работ, упомянутых в сообщении, является результатом нашего сотрудничества с группой проф. А. В. Киселева.

Из обширного экспериментального и теоретического материала известно, что взаимодействия атомов и молекул не исчерпываются возникновением новых и разрывом существующих химических связей. Помимо этих сильных взаимодействий, в результате которых мы наблюдаем более или менее значительную перестройку исходных систем, существуют взаимодействия, при которых индивидуальность взаимодействующих систем в некоторой степени сохраняется. Такие взаимодействия классифицируют как слабые. Это означает, в частности, что энергетический баланс для них по величине на один-два порядка меньше энергетического баланса при сильных взаимодействиях. Целесообразность разделения межмолекулярных взаимодействий на сильные и слабые, а слабых — на электростатические, индукционные, дисперсионные и специфические не вызывает сомнений, но это разделение приводит и к некоторым затруднениям. Дело в том, что природа всех этих взаимодействий одинакова, и существует непрерывный переход между ними. Образование мостиковых связей — частный пример перехода от слабых к сильным взаимодействиям.

Некоторая произвольность и неоднозначность разделения межмолекулярных взаимодействий на отдельные компоненты проявляется при попытке выделить из квантовомеханических выражений (например, для энергии взаимодействия) слагаемые, соответствующие отдельным типам взаимодействия. Строгий аппарат квантовой механики не указывает на наличие отдельных типов взаимодействий, и всякое их выделение приближенно и зависит от использованных приближенных методов.

Следует упомянуть и другой источник затруднений при квантовохимическом вычислении энергии слабых взаимодействий. Энергия взаимодействия получается как разность общей энергии системы до и после взаимодействия. Так как энергия слабых взаимодействий в среднем на два порядка меньше тех энергий, разностью которых она является, то вычисление энергии взаимодействия с приемлемой точностью требует расчета общих энергий с погрешностью, доступной при использовании современной вычислительной техники только для малых и несложных систем. При рассмотрении более сложных систем, таких, например, как система из органической молекулы и полярной поверхности или из двух молекул углеводов (именно такие системы рассмотрены в нашем сообщении), необходимо

по техническим причинам вводить ряд допущений и упрощений, влияние которых на полученные результаты иногда трудно оценить.

Из сделанных замечаний по поводу источников неопределенностей при вычислении отдельных слагаемых энергии взаимодействия двух молекулярных систем следует, что при истолковании физического смысла и сопоставлении с экспериментом теоретических результатов нужно соблюдать большую осторожность.

Наше сообщение основано на двух группах работ: посвященных разработке модели для квантовохимического вычисления энергии взаимодействия органической молекулы с полярной поверхностью [1—5] и разработке некоторых моделей взаимодействия двух молекул ароматических углеводородов [6—13].

МОДЕЛЬ ДЛЯ ВЫЧИСЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ ФИЗИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ МОЛЕКУЛЫ НА ПОЛЯРНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Энергия адсорбции складывается из энергий взаимодействия адсорбент — адсорбат и адсорбат — адсорбат. Предложенная модель учитывает только первый тип взаимодействия и поэтому описывает адсорбцию при предельно малом заполнении поверхности адсорбента.

Чтобы подчеркнуть допущения, принятые в нашей модели, целесообразно начать с более общей формулировки задачи взаимодействия двух систем электронов и ядер.

Введем сперва некоторые обозначения. Взаимодействующие системы обозначим через (1) и (2), и пусть они состоят из N_1 и N_2 электронов и M_1 и M_2 ядер. Пусть $|\Phi\rangle$ — волновая функция основного состояния объединенной системы (1) + (2) и E — энергия этого состояния. Тогда $E = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle$, где \hat{H} — гамильтониан объединенной системы.

Если пренебречь взаимодействиями неэлектростатического характера, то, используя адиабатическое приближение и считая, что ядра покоятся в своих равновесных положениях, можно выразить H и E следующим образом:

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{W} \text{ и } E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle,$$

где $|\Psi\rangle$ — электронная часть волновой функции.

Тогда для $x = 1, 2$,

$$\hat{H}_x = \sum_{i \in N_x} \left\{ \hat{T}(i) - \sum_{\alpha \in M_x} \frac{Z_\alpha e^2}{R_{i\alpha}} \right\} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i \in N_x \\ j \in N_x}}' \frac{e^2}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha \in M_x \\ \beta \in M_x}}' \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{R_{\alpha\beta}}$$

и

$$\hat{W} = \sum_{\substack{i \in N_1 \\ j \in N_2}} \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{\substack{i \in N_1 \\ \alpha \in M_2}} \frac{Z_\alpha e^2}{R_{i\alpha}} - \sum_{\substack{i \in N_2 \\ \alpha \in M_1}} \frac{Z_\alpha e^2}{R_{i\alpha}} + \sum_{\substack{\alpha \in M_1 \\ \beta \in M_2}} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{R_{\alpha\beta}}.$$

В приведенных выражениях использованы следующие обозначения: $\hat{T}(i)$ — оператор кинетической энергии электрона i , Z_α — атомный номер ядра α , e — заряд электрона. Кроме того, если обозначим радиус-вектор электрона i и ядра α через \mathbf{r}_i и \mathbf{R}_α соответственно, то

$$r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|, \quad R_{i\alpha} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|, \quad R_{\alpha\beta} = |\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|.$$

Обозначим энергию пары бесконечно удаленных систем (1) и (2) через $E^{(0)} = E_1^{(0)} + E_2^{(0)}$. Соответствующий гамильтониан будет равен $H = H_1 + H_2$, и волновая функция невзаимодействующей пары будет равна $|\Psi^{(0)}\rangle = |\Psi_1^{(0)}\rangle |\Psi_2^{(0)}\rangle$. Верхний индекс (0) обозначает, во-первых, от-

существование взаимодействия систем и, во-вторых, то, что выражения, зависящие от геометрии ядер отдельных систем, относятся к геометрии изолированных систем (1) и (2).

В дальнейшем мы ограничимся рассмотрением только слабых взаимодействий обеих систем. В этом случае можно предположить, что взаимное расположение ядер в пределах каждой из взаимодействующих систем под влиянием их взаимодействия не меняется. Отсюда следует, что

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{W}.$$

В соответствии с предположением о слабом взаимодействии можно предполагать, что перекрывание электронных облаков между обеими системами пренебрежимо мало. Тогда в выражении для энергии взаимодействия между системами (1) и (2) можно пренебречь обменными членами и волновую функцию $|\Psi\rangle$ писать как произведение функций, описывающих системы (1) и (2) отдельно:

$$|\Psi\rangle = |\Psi_1\rangle |\Psi_2\rangle.$$

Для энергии взаимодействия пары (1) + (2), определяемой нами как $\Delta = E - E^{(0)}$, получим в рамках сделанных предположений выражение

$$\begin{aligned} \Delta E = \sum_{x=1,2} \{ \langle \Psi_x | \hat{H}_x^{(0)} | \Psi_x \rangle - \langle \Psi_x^{(0)} | \hat{H}_x^{(0)} | \Psi_x^{(0)} \rangle \} + \\ + \langle \Psi_1 | \langle \Psi_2 | \hat{W} | \Psi_2 \rangle | \Psi_1 \rangle. \end{aligned}$$

Первое слагаемое представляет изменение внутренней энергии систем (1) и (2) при переходе от изолированных систем к взаимодействующей паре (1) + (2). Второе слагаемое дает ту часть энергии взаимодействия, которая непосредственно зависит от электростатического взаимодействия между системами (1) и (2).

Далее разделим выражение $\langle \Psi_1 | \langle \Psi_2 | W | \Psi_2 \rangle | \Psi_1 \rangle$ на части, смысл которых приблизительно отвечает обычному разделению слабых неспецифических взаимодействий. Для этого запишем для $x = 1, 2$, что

$$|\Psi_x\rangle = |\Psi_x^{(0)}\rangle + |\delta\Psi_x\rangle,$$

где $|\delta\Psi_x\rangle$ — возмущение волновой функции системы (x) под влиянием другой системы.

До сих пор мы считали обе системы (1) и (2) эквивалентными. Поскольку мы описываем взаимодействие адсорбат — адсорбент, то должны учесть, что одна из рассматриваемых систем состоит из гораздо большего числа электронов и ядер и поэтому при квантовомеханическом описании требует другого подхода. Пусть система (1) в дальнейшем представляет адсорбируемую молекулу, а система (2) — адсорбент. Введем следующее обозначение:

$$V(\rho) = \langle \Psi_2 | \sum_{j \in N_2} \frac{e}{|\rho - \mathbf{r}_j|} | \Psi_2^{(0)} \rangle - \sum_{\beta \in M_2} \frac{Z_\beta e}{|\rho - \mathbf{R}_\beta|}.$$

$V(\rho)$ представляет электростатический потенциал, создаваемый электронным облаком и ядрами адсорбента в точке с радиусом-вектором ρ . Используя разложение $|\Psi_2\rangle = |\Psi_2^{(0)}\rangle + |\delta\Psi_2\rangle$, можно разбить $V(\rho)$ на два слагаемых $V^{(0)}(\rho) + \delta V(\rho)$, где

$$V^{(0)}(\rho) = \langle \Psi_2^{(0)} | \sum_{j \in N_2} \frac{e}{|\rho - \mathbf{r}_j|} | \Psi_2^{(0)} \rangle - \sum_{\beta \in M_2} \frac{Z_\beta e}{|\rho - \mathbf{R}_\beta|}$$

$$\delta V(\rho) = 2 \langle \Psi_2^{(0)} | \sum_{j \in N_2} \frac{e}{|\rho - r_j|} | \delta \Psi_2 \rangle + \langle \delta \Psi_2 | \sum_{j \in N_2} \frac{e}{|\rho - r_j|} | \delta \Psi_2 \rangle.$$

По определению следует, что $V^{(0)}(\rho)$ представляет собой потенциал, обусловленный невозмущенным адсорбентом, а $\delta V(\rho)$ дает ту часть $V(\rho)$, которая вызвана возмущением распределения электронов в адсорбент-адсорбированными молекулами. Тогда ΔE может быть записано как сумма шести слагаемых $\Delta E_1, \dots, \Delta E_6$ следующего вида:

$$\Delta E_1 = \langle \Psi_1^{(0)} | \sum_{i \in N_1} e V^{(0)}(r_i) | \Psi_1^{(0)} \rangle - \sum_{\alpha \in M_1} Z_{\alpha} e V^{(0)}(R_{\alpha}),$$

$$\Delta E_2 = 2 \langle \Psi_1^{(0)} | \sum_{i \in N_1} e V^{(0)}(r_i) | \delta \Psi_1 \rangle + \langle \delta \Psi_1 | \sum_{i \in N_1} e V^{(0)}(r_i) | \delta \Psi_1 \rangle$$

$$\Delta E_3 = 2 \langle \Psi_1^{(0)} | \hat{H}_1^{(0)} | \delta \Psi_1 \rangle + \langle \delta \Psi_1 | \hat{H}_1^{(0)} | \delta \Psi_1 \rangle,$$

$$\Delta E_4 = 2 \langle \Psi_1^{(0)} | \sum_{i \in N_1} e \delta V(r_i) | \delta \Psi_1 \rangle + \langle \delta \Psi_1 | \sum_{\alpha \in N_1} e \delta V(r_i) | \delta \Psi_1 \rangle,$$

$$\Delta E_5 = 2 \langle \Psi_2^{(0)} | \hat{H}_2^{(0)} | \delta \Psi_2 \rangle + \langle \delta \Psi_2 | \hat{H}_2^{(0)} | \delta \Psi_2 \rangle,$$

$$\Delta E_6 = 2 \langle \Psi_1^{(0)} | \sum_{i \in N_1} e \delta V(r_i) | \delta \Psi_1 \rangle + \langle \delta \Psi_1 | \sum_{i \in N_1} e \delta V(r_i) | \delta \Psi_1 \rangle.$$

Прежде чем перейти к примерам, показывающим возможности применения предлагаемой модели к решению конкретных задач, остановимся на некоторых замечаниях, касающихся смысла выделенных слагаемых и возможностей их вычисления.

Так как мы пренебрегли членами обменного типа, то наша модель позволяет рассчитать ту часть энергии, которая должна давать существенный вклад в энергию взаимодействия в том случае, когда электронные облака обеих систем в значительной степени не перекрываются. По грубым оценкам обменные члены должны уменьшаться в зависимости от расстояния между системами, и поэтому наша модель применима только к системам, достаточно удаленным друг от друга.

Что касается отдельных составляющих $\Delta E_1, \dots, \Delta E_6$ энергии взаимодействия, то ΔE_1 дает энергию электростатического взаимодействия жесткой (невозмущенной) молекулы и жесткого адсорбента и является поэтому аналогом энергии классического взаимодействия мультиполей обеих систем (т. е. ориентационного взаимодействия Кеэзома).

Разлагая $|\delta \Psi_x\rangle$ по собственным функциям \hat{H}_x , относящимся к возбужденным состояниям, можно показать, что первые члены в ΔE_3 и ΔE_5 равны нулю. Оставшиеся выражения, а также ΔE_2 и ΔE_4 , зависят от деформации электронного распределения одной системы под влиянием другой и являются поэтому аналогом индукционного взаимодействия Дебая. ΔE_6 зависит от взаимного возмущения обеих систем. Применяя метод возмущения для определения $|\delta \Psi_1\rangle$ и $|\delta \Psi_2\rangle$, можно выделить в ΔE_6 слагаемые, соответствующие дисперсионным силам Лондона.

Вычисление отдельных слагаемых ΔE для конкретных систем вообще очень сложно. Например, для вычисления ΔE_1 необходимо знать волновую функцию основного состояния обеих систем, причем трудности, возникающие при вычислении волновой функции для молекул средней сложности, становятся почти непреодолимыми для таких систем, как поверхность адсорбента. Для вычисления остальных членов необходимо знать также волновые функции возбужденных состояний. Вследствие этого для конкретных вычислений необходимо вводить дальнейшие упрощения.

Один из возможных путей упрощенного решения сформулированных выше задач показан на примере вычисления энергий ΔE_1 и ΔE_2 .

Воспользуемся понятием матрицы плотности первого порядка и перепишем выражение для $V^{(0)}(\rho)$ в таком виде, который позволит избежать необходимости определять волновую функцию адсорбента.

Обозначим диагональный элемент матрицы плотности первого порядка, принадлежащей волновой функции $|\Psi_2^{(0)}\rangle$, через $\gamma(\mathbf{r})$. Тогда $V^{(0)}(\rho)$ можно записать как

$$V^{(0)}(\rho) = \int \frac{G(\mathbf{r})}{|\rho - \mathbf{r}|} d^3\mathbf{r},$$

где

$$G(\mathbf{r}) = e\gamma(\mathbf{r}) - \sum_{\beta \in M_2} Z_\beta e \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\beta)$$

и через $\delta(x)$ обозначена δ -функция Дирака. В приведенной записи $V^{(0)}(\rho)$ представляет потенциал, создаваемый пространственным зарядом с плотностью распределения $G(\mathbf{r})$. Для наших вычислений необходимо знать потенциал только в области пространства, занимаемого адсорбированной молекулой. Поэтому можно заменить распределение $G(\mathbf{r})$, зависимость которого от волновой функции адсорбента выражается через матрицу плотности $\gamma(\mathbf{r})$, каким-нибудь более простым распределением заряда $\bar{G}(\mathbf{r})$, создающим в области, в которой находится адсорбированная молекула, потенциал, по возможности близкий к $V^{(0)}(\rho)$. Для нахождения $\bar{G}(\mathbf{r})$ можно использовать экспериментальные данные об адсорбенте, а именно данные о структуре его поверхностного слоя, о распределении заряда в поверхностном слое адсорбента и о характере электростатического поля, создаваемого адсорбентом в области, доступной адсорбируемым молекулам.

Очевидно, выбор конкретного вида $\bar{G}(\mathbf{r})$ в значительной степени произволен, но для таких адсорбентов, как ионные кристаллы, или для гидроксидированной поверхности силикагеля, по-видимому, можно использовать в качестве $\bar{G}(\mathbf{r})$ систему точечных зарядов Q_ω с подходящим выбором точек их локализации \mathbf{R}_ω . При таком выборе $\bar{G}(\mathbf{r})$ потенциал $V^0(\rho)$ принимает простой вид

$$V^{(0)}(\rho) = \sum \frac{Q_\omega}{|\rho - \mathbf{R}_\omega|}$$

и нахождение величины ΔE_1 сводится к вычислению суммы энергий взаимодействия невозмущенной молекулы с отдельными точечными зарядами. Опуская индекс, обозначающий адсорбированную молекулу, получим для ΔE_1

$$\Delta E_1 = \sum_{\omega} Q_{\omega} \left\{ \langle \Psi^{(0)} | \sum_{i \in N} \frac{e}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\omega}|} | \Psi^{(0)} \rangle - \sum_{\alpha \in M} \frac{Z_{\alpha} e}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\omega}|} \right\}.$$

Для дальнейших рассуждений удобно представить волновую функцию в виде ряда по определителям Слейтера, а молекулярные орбиты, из которых построены определители Слейтера, в виде линейной комбинации атомных орбит, локализованных на ядрах адсорбированной молекулы.

Тогда интеграл $\langle \Psi^{(0)} | \sum_{i \in M} \frac{e}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\omega}|} | \Psi^{(0)} \rangle$ легко преобразуется к виду

$$\langle \Psi^{(0)} | \sum_{i \in N} \frac{e}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\omega}|} | \Psi^{(0)} \rangle = \sum_{\mu, \nu} P_{\mu, \nu}^{(0)} \langle \chi_{\mu} | \frac{e}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\omega}|} | \chi_{\nu} \rangle,$$

который удобен для численного расчета. Здесь $|\chi_{\mu}\rangle$ обозначает μ -ю атомную орбиту и $P_{\mu, \nu}^{(0)}$ — элемент матрицы первого порядка, соответствующий

щей волновой функции $|\Psi^{(0)}\rangle$ и заданной в представлении, где в качестве базиса выбраны атомные орбиты. Суммирование в правой части записанного равенства производится по всем базисным атомным орбитам.

Если коэффициенты разложения $|\Psi^{(0)}\rangle$ по определителям Слейтера и коэффициенты молекулярных орбит известны, то вычисление величин $P_{\mu,\nu}^{(0)}$ не представляет трудности. В частном случае, когда волновая функция $|\Psi^{(0)}\rangle$ задана в виде одного определителя Слейтера, $P_{\mu,\nu}^{(0)}$ сводится к электронным плотностям и порядкам связей, определенным Коулсоном.

Интегралы $\langle \chi_\mu | \frac{e}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\omega|} | \chi_\nu \rangle$ являются двух- и трехцентровыми. Для тех расстояний между молекулой и точечным зарядом, для которых применима предложенная модель, эти интегралы с достаточной точностью вычисляются в мультипольном приближении, если ограничиться разложением до квадруполей. В этом приближении получаем

$$\begin{aligned} \langle \chi_\mu | \frac{e}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\omega|} | \chi_\nu \rangle = \\ = \frac{1}{R_\omega} \left\{ \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle + \frac{1}{R_\omega^2} \langle \chi_\mu | (\mathbf{r} \mathbf{R}_\omega) | \chi_\nu \rangle + \frac{3}{2R_\omega^4} \langle \chi_\mu | (\mathbf{r} \mathbf{R}_\omega)^2 | \chi_\nu \rangle - \right. \\ \left. - \frac{1}{2R_\omega^2} \langle \chi_\mu | (\mathbf{r} \mathbf{r}) | \chi_\nu \rangle \right\}, \end{aligned}$$

где $R_\omega = |\mathbf{R}_\omega|$, $(\mathbf{r} \mathbf{R}_\omega)$ и $(\mathbf{r} \mathbf{r})$ — скалярные произведения векторов $\vec{\mathbf{r}}$ и $\vec{\mathbf{R}}_\omega$. Мультипольное разложение сводит двух- и трехцентровые интегралы к одно- и двухцентровым, вычисление которых не представляет трудностей. Точность и удобство их вычисления можно повысить подходящим выбором системы координат для каждой пары атомных орбит $|\chi_\mu\rangle$ и $|\chi_\nu\rangle$ отдельно.

С помощью сделанных упрощений мы вычислили величину ΔE_1 для адсорбции этилена, бензола и нафталина на гидроксильированной поверхности силикагеля.

Мы предполагали, что поверхность силикагеля предельно заполнена гидроксильными группами, которые не позволяют адсорбированным молекулам приблизиться к поверхности силикатного скелета. Тогда можно считать, что силовое поле в адсорбированном слое в первом приближении определяется только наличием гидроксильных групп. Киселев и Пошкус [14] оценили величину дипольного момента поверхностной ОН-группы и получили 1,55 дебаев (направление диполя от водородного к кислородному атому). Поле такого диполя можно заменить полем двух точечных зарядов Q_1 и Q_2 , равных по величине $Q_1 = -Q_2 = 1,6 \cdot 10^{-10}$ абс. ед. и удаленных друг от друга на 0,97 Å.

В наших расчетах предполагалось, что ядра атомов рассматриваемых углеводородов лежат в одной плоскости и заряды Q_1 и Q_2 лежат на прямой, перпендикулярной плоскости ядер, причем положительный заряд Q_1 расположен ближе к плоскости. Обозначим расстояние Q_1 до плоскости ядер через r_+ и аналогичную величину для Q_2 через r_- . Так как экспериментальных данных о величине r_+ нет, то расчеты проводились для двух, вероятно крайних, оценок этого расстояния. В первом случае (А) мы положили величину r_+ равной сумме вандерваальсовой полутолщины молекулы и ковалентного радиуса водорода. Во втором случае (Б) величина r_+ принималась равной округленной сумме вандерваальсовой полутолщины молекулы и вандерваальсова радиуса водорода. В табл. 1 приводятся величины r_+ и r_- для рассматриваемых молекул.

Конкретные расчеты проводились для нескольких положений проекции диполя на плоскость молекулы. На схеме, приведенной на стр. 43, крестиками обозначены положения отдельных проекций. Все положения

Таблица 1

Величины r_+ и r_- (в Å) для молекул бензола, нафталина и этилена

Адсорбент	C_6H_6 , $C_{10}H_8$		C_2H_4	
	А	Б	А	Б
r_+	2,15	3,12	2,30	3,27
r_-	3,12	4,09	3,27	4,24

пронумерованы. В расчете использовалась следующая геометрическая конфигурация молекул, а именно: предполагалось постоянство длин С—С и С—Н-связей; углы между связями приняты равными 120° . Длины С—С-связи равны 1,39 Å для бензола и нафталина и 1,34 Å для этилена. В случае бензола и нафталина расчеты проводились для двух значений длины С—Н-связи: 1,04 и 1,12 Å. Для этилена длина С—Н-связи принята 1,06 Å. Волновая функция молекулы записывается в виде определителя Слейтера, построенного на базисе спинорбиталей валентных электронов молекулы. Предполагаем, что электроны K -сферы углерода полностью экранируют соответствующую часть заряда ядра углерода.

Молекулярные π -орбиты записаны в виде линейной комбинации атомных орбит типа $(2p)$, причем соответствующие коэффициенты получены по методу Хюккеля в предположении ортогональности $(2p)$ атомных орбит для несоседних углеродных атомов. Мы считали, что молекулярные орбиты σ -типа точно локализованы и их можно представить как двухцентровые молекулярные орбиты. Коэффициенты двухцентровых молекулярных орбит, локализованных между двумя атомами углерода, вследствие симметрии одинаковы. Для молекулярных σ -орбит, локализованных на С—Н-связях, отношение коэффициента водородной атомной орбиты к коэффициенту углеродной (sp^3) атомной орбиты принималось равным 1,00 и 0,80 (в дальнейшем это отношение обозначается буквой a). Для их построения использовались гибридные атомные орбиты, полученные на основе обычных представлений о характере гибридизации атомных орбит углерода. В качестве негибридных атомных орбит применялись атомные орбиты Морзе, Янга и Гаурвица [15]. В табл. 2 и 3 приведены величины ΔE_1 ,

Таблица 2

Энергии взаимодействия (в кал/моль) для молекул бензола и нафталина при различных положениях молекулы относительно диполя (номера положений см. стр. 43)

r_+	a	d	C_6H_6					$C_{10}H_8$	
		С—Н							
			1	2	3	4	5	6	7
2,15	0,8	1,12	4,85	2,74	0,61	3,29	0,91	3,80	4,43
		1,04	4,31	2,35	0,58	2,86	0,76	3,55	3,98
	1,0	1,12	2,78	1,27	0,30	1,66	0,43	2,04	2,64
		1,04	2,47	1,07	0,27	1,45	0,36	1,80	2,40
3,12	0,8	1,12	2,03	1,43	0,54	1,53	0,62	2,18	1,52
		1,04	1,32	1,23	0,50	1,36	0,53	1,91	1,27
	1,0	1,12	1,09	0,72	0,27	0,80	0,30	1,17	0,56
		1,04	0,98	0,62	0,25	0,69	0,26	1,03	0,44

Примечание. Все величины энергий, приведенных в таблице, умножены на -1 .

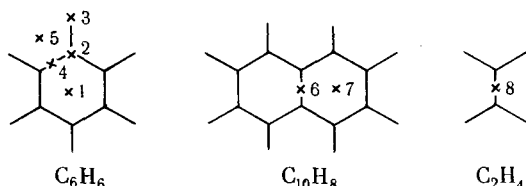
Таблица 3

Энергии взаимодействия (в ккал/моль) молекулы этилена с диполем, расположенным над серединой С—С-связи

r_+	a	E_1		r_+	a	E_1
2,30	0,8	2,51		3,27	0,8	0,84
	1,0	1,40			1,0	0,47

Примечание. См. примечание к табл. 2.

вычисленные для принятых значений r_+ , a и длины С—Н-связи для различных положений молекулы относительно диполя, указанных ниже:



Величина ΔE_1 быстро падает с увеличением r_+ , что и следовало ожидать, так как существенная часть ΔE_1 соответствует энергии диполь-квадрупольного взаимодействия. Расчеты для бензола и нафталина показывают, что изменение длины С—Н-связи в пределах 1,04—1,12 Å влечет за собой изменение ΔE_1 на 10—20%. В такой же степени ΔE_1 чувствительно и к изменению длины С—С-связи, откуда следует, что необходимо по возможности использовать точные данные по геометрии молекул.

Особенно чувствительна величина ΔE_1 к значению параметра a . При переходе от $a = 0,8$ к $a = 1,0$ величина ΔE_1 уменьшается почти на 50%, что подчеркивает необходимость использования более точных методов для нахождения $\langle Y^{(0)} \rangle$. Для бензола величина ΔE_1 быстро падает с увеличением расстояния проекции ОН-группы от центра бензольного ядра (см. табл. 2).

Ориентировочные вычисления показывают, что для плоских углеводородов величина ΔE_1 становится пренебрежимо малой, когда проекция ОН-группы находится вне площади, занимаемой молекулой. На основе данных о концентрации ОН-группы на поверхности силикагеля можно оценить, с каким числом ОН-групп молекула определенных размеров может одновременно вступить в электростатическое взаимодействие.

Из данных Киселева и Пошкус [14] следует, что при предельном заполнении поверхности силикагеля ОН-группами среднее расстояние между ними составляет приблизительно 4 Å. Таким образом, C2H4 и C6H6 будут в среднем взаимодействовать только с одной ОН-группой, а C10H8 — с двумя.

Если усреднить значение ΔE_1 по длине С—Н-связи, величине a и расстоянию r_+ , то для бензола получим $\Delta E_1 = 2,5$ ккал/моль, для этилена 1,5 ккал/моль и для нафталина 3,6 ккал/моль.

Киселев и Пошкус [14] нашли, что разница между теплотами адсорбции бензола на предельно гидроксированной и дегидроксированной поверхности силикагеля составляет 2—3 ккал/моль, что находится

в хорошем согласии со средней рассчитанной величиной ΔE_1 для бензола. Это согласие нельзя, конечно, переоценивать. Уже упомянутая чувствительность результатов к геометрии системы молекула — точечный заряд и к волновой функции $\langle \Psi^{(0)} \rangle$, а также недостаточно обоснованный подбор соответствующих параметров вносят существенную неопределенность в рассчитанные значения ΔE_1 . Кроме того, ΔE_1 представляет собой только часть энергии взаимодействия молекулы с гидроксильной группой. Поэтому более существенным нам представляется вывод о том, что значительная часть ΔE_1 обусловлена наличием в молекуле π -электронов. Кроме того, связывающий характер взаимодействия рассматриваемых молекул с диполем обусловлен наличием химической связи.

Следующей задачей, которую мы решили в рамках сделанных упрощений, было исследование влияния точечного заряда на положение граничных одноэлектронных уровней молекулы этилена [15]. Эту задачу мы можем рассматривать как обратную той, которая встречается в теории кристаллического поля при исследовании влияния центрального иона на лиганды в электростатическом приближении.

Мы изучали возмущение точечным зарядом π -электронной системы молекулы с учетом возможности $\sigma - \pi$ -взаимодействия, вызываемого возмущением. Изменения энергии одноэлектронных уровней и в этом случае определялись на основе теории возмущений Шредингера, но в силу особенностей задачи, кроме членов первого порядка, необходимо было учитывать и члены второго порядка. В отличие от предыдущего расчета в качестве невозмущенной функции использовались молекулярные орбиты, полученные по методу Гофмана [16].

Упомянутый выше эффект ($\sigma - \pi$ -взаимодействие) мы изучали для двух положений точечного заряда. В обоих случаях заряд лежит на прямой, проходящей через середину C—C-связи, но в первом случае эта прямая лежит в плоскости молекулы, а во втором случае — перпендикулярно последней. Уже из соображений симметрии следует, что $\sigma - \pi$ -взаимодействию способствует только второй вариант расположения точечного заряда. Как было уже сказано, в рамках этой модели изучалось влияние возмущения на граничные орбиты, т. е. на высшую занятую и низшую незанятую π -орбиту. В одноэлектронном приближении энергии этих уровней часто используются для оценки энергии возбуждения и характера самой длинноволновой полосы в электронном спектре молекулы. Знак точечного заряда определяет, складываются или компенсируются энергии возмущения первого и второго порядка (а именно: для положительного заряда наблюдается частичная компенсация соответствующих слагаемых). Возмущение отрицательным зарядом ведет к батохромному сдвигу. Но для имеющих физический смысл расстояний точечного заряда от молекулы эффект $\sigma - \pi$ -взаимодействия в рамках принятой модели пренебрежимо мал.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДВУХ МОЛЕКУЛ

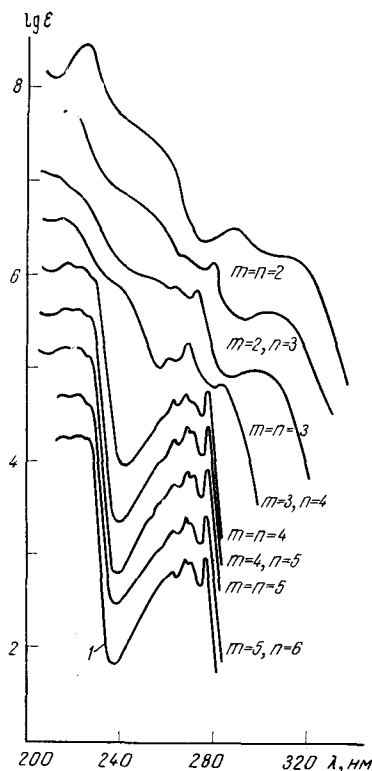
В этой части сообщения мы попытаемся дать квантовохимическое истолкование некоторых явлений, наблюдающихся для молекул, у которых следует ожидать сильного проявления так называемого несвязывающего взаимодействия π -электронных систем.

Несмотря на то, что эти эффекты непосредственно не связаны со специфическими взаимодействиями, важными для адсорбции и хемосорбции, нам кажется, что природа действующих сил, а также сами явления могут представлять интерес для исследователей, работающих в области адсорбции и хемосорбции.

Трансанулярное взаимодействие

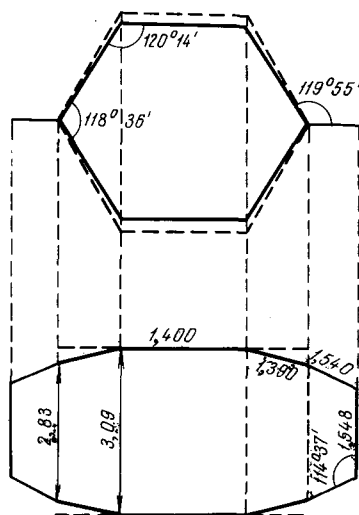
Под трансанулярным взаимодействием в органической химии понимается стерически обусловленное взаимодействие двух или более электронных облаков, локализованных в разных частях молекулы, причем между атомами, лежащими в этих частях, не существует классической химической связи. В настоящее время уже классическим примером таких молекул, детально изученных с позиций трансанулярного взаимодействия Крамом с соотр. [17], являются (m, n) -парациклофаны (I), в которых наблюдается взаимодействие π -электронов двух бензольных колец. Это взаимодействие проявляется в ряде физических и химических свойств таких веществ, особенно в их электронных спектрах (рис. 1). Причины больших изменений в электронных спектрах парациклофанов для $m, n < 4$ казались сначала химикам-органикам трудно объяснимыми.

Когда Брауном [18] была определена молекулярная структура (2,2)-парациклофана, стало ясно, что в этой молекуле между обоими кольцами бензола действуют значительные силы отталкивания, которые вызывают заметное искажение ядер. На основе этих результатов была высказана рабочая гипотеза, в соответствии с которой причиной изменения электронных спектров этих веществ является деформация бензольных колец (рис. 2). Для проверки этой гипотезы был синтезирован ряд соединений, например (m) -парациклофаны (V) с наименьшим возможным m , в которых бензольное кольцо искажено в силу стерических причин. Несмотря на то, что, как будет показано в дальнейшем, принятую гипотезу невозможно исключить полностью, вскоре выяснилось, что специфические свойства (m, n) -парациклофанов связаны с взаимодействием π -электронов систем обоих бензольных колец. Аналогичные взаимодействия обнаружены у ряда других веществ. Для примера упомянем тетрабензо-(2,2)-парациклофан (II), в молекуле которого вступают во взаимодействие π -электронные системы двух антраценовых структур, или (1,2,2)-бициклопентадиен-(2,5) (IV) и барелен (III), в которых взаимодействуют π -электроны двух или трех «этиленов», и, наконец, молекулу триптицена (VI).

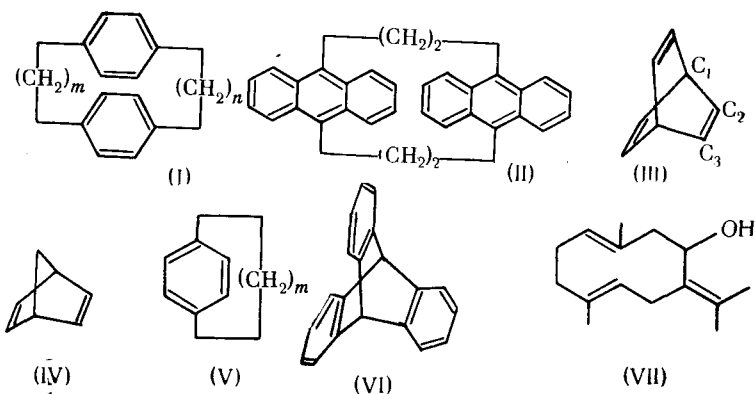


Р и с. 1. УФ-спектры поглощения (m, n) -парациклофанов

1 — спектр стандартного вещества $4\text{-C}_6\text{H}_5\text{—C}_6\text{H}_4\text{—(CH}_2\text{)}_4\text{—C}_6\text{H}_4\text{—C}_6\text{H}_5\text{-4}$ в 95%-ном $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. По оси ординат нуль на каждой кривой сдвинут на 0,5



Р и с. 2. Деформация колец бензола в (2,2)-парациклофанах



В ряде молекул наличие трансанулярного взаимодействия на первый взгляд не проявляется, как, например, в молекуле гермакрола (VII), anomальное спектральное поведение которого привело нас к теоретическому изучению такого рода взаимодействий [19]. Возможность такого рода взаимодействий (как, например, взаимодействие гетероциклического азота или двойной связи с карбонильной группой) следует ожидать особенно для более сложных органических молекул. В настоящее время описано несколько сот соединений, в которых трансанулярное взаимодействие играет существенную роль.

Упомянем, наконец, так называемые трансанулярные реакции, характеризующиеся тем, что трансанулярное взаимодействие играет существенную роль в переходном комплексе.

Образование эксимеров и их спектры испускания

Название эксимер является сокращением английского excited dimer и было введено Стивенсом [20] для димеров, стабильных только в возбужденном состоянии, чтобы отличить последние от возбужденных состояний нормальных димеров, стабильных в основном состоянии.

С точки зрения электронной структуры речь идет об аналогах молекулы гелия, которая существует только в возбужденных состояниях и диссоциирует с испусканием кванта при переходе в основное состояние.

Существованием эксимеров оказалось возможным объяснить спектры флюоресценции, наблюдаемые в концентрированных растворах ряда ароматических углеводородов [21]. Известно, что квантовый выход флюоресценции растворов ароматических углеводородов падает с возрастанием концентрации. Но, начиная с определенной концентрации, во многих случаях в спектре флюоресценции появляется широкая полоса при больших длинах волн, интенсивность которой растет с концентрацией. Эта полоса не имеет никакого аналога в спектре поглощения, что свидетельствует о том, что эта новая полоса связана с молекулярным агрегатом, стабильным только в возбужденном состоянии. Действительно, ряд экспериментальных работ показал, что эти молекулярные агрегаты представляют собой димеры соответствующих ароматических углеводородов. Если обозначим молекулу ароматического углеводорода через M , тогда весь процесс можно описать следующей схемой (в которой $\nu_1 > \nu_2$):



Понятно, что проблема возникновения эксимеров и испускания ими квантов тесно связана со спектральными свойствами молекул, проявляю-

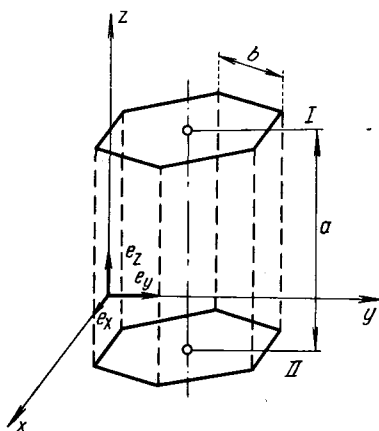
щих трансанулярное взаимодействие. По существу речь идет об одном и том же явлении: так, например, новой полосе в спектре флуоресценции концентрированных растворов бензола соответствует самая длинноволновая полоса в спектре поглощения (m, n)-парациклофана, в котором два бензольных кольца взаимодействуют благодаря наличию алифатических цепей, компенсирующих силы отталкивания между кольцами бензола и обеспечивающих взаимное сближение обоих колец, необходимое для их взаимодействия. С другой стороны, ясно, что нельзя априори сопоставлять соответствующие частоты, отвечающие различным переходам между одинаковыми состояниями, так как, вообще говоря, межмолекулярные расстояния также будут различными. Однако для обоих явлений можно применить одинаковую модель π -электронов. При любой попытке количественного истолкования спектров флуоресценции эксимеров возникает затруднение, поскольку мы не знаем с достаточной точностью межмолекулярное расстояние обоих мономеров, причем соответствующая энергия возбуждения сильно зависит от этого расстояния.

Несколько иное положение имеет место для ряда молекул с трансанулярным взаимодействием, где межмолекулярные расстояния были определены методом дифракции электронов, как, например, для (2,2)-парациклофана [18]. Для таких систем попытка количественного определения энергии возбуждения имеет смысл.

Метод расчета

Самым подходящим методом, вероятно, является полуэмпирический метод ограниченного конфигурационного взаимодействия Паризера, Парра и Попла [22—25]. При этом удобнее всего исходить из модели (n, n)-парациклофанов, так как их высокая симметрия сильно упрощает вычисления и, кроме того, этот класс веществ подробно изучен [17] и для $n = 2—5$ образует гомологический ряд с постепенно меняющейся интенсивностью трансанулярного взаимодействия. Метод Паризера, Парра и Попла применялся в следующем виде. Конфигурационное взаимодействие ограничивалось только одновозбужденными состояниями, и ширина конфигурационного взаимодействия принималась одинаковой с предельным случаем разделенных π -электронных систем. Молекулярные орбиты (МО) определялись методом самосогласованного поля, в приближении Попла [23]. Для ряда исследуемых моделей можно было полностью определить МО из симметрии модели. Для менее симметричных моделей МО определялись решением уравнений Хартри — Фока обычным итерационным способом.

Для резонансных интегралов β_{ij} между соседними атомами углерода использовались их эмпирические значения, что приводит к удовлетворительному согласию вычисленного и экспериментального значений энергии возбуждения для самой длинноволновой полосы в спектре мономеров. Для остальных резонансных интегралов предполагалась их пропорциональность соответствующим интегралам перекрытия S_{ij} , т. е. $\beta_{ij} = K_{ij} S_{ij}$. Были произведены расчеты теоретических значений резонансных интегралов модифицированным методом Мулликена [6] для π - и σ -ориентации $2p$ -атомных орбит в простой модели парациклофанов. Оказалось, что для межатомных расстояний, встречающихся в наших расчетах, вычисленные таким способом значения резонансных интегралов дают практически одинаковые величины константы пропорциональности K_{ij} для любой ориентации $2p$ -атомных орбит. Поэтому мы приняли, что для всех ij выполняется условие $\beta_{ij} = K S_{ij}$. Константа K была определена при помощи эмпирического значения $\beta = -2,388$ эв для бензола. Интегралы пере-



Р и с. 3. Схема модели (n, n) -парациклофанов

Паризера, Парра и Попла можно удовлетворительным образом истолковать электронные спектры. С другой стороны, метод, основанный на π -электронном приближении с видоизменением Паризера, Парра и Попла, в котором пренебрегают интегралами проникновения, не в состоянии дать адекватную картину явлений, связанных с антисвязывающим характером трансанулярного взаимодействия в основном состоянии или с его связывающим характером в возбужденных состояниях. По этой причине при изучении стабильности эксимеров и антисвязывающего характера основного состояния изучаемых моделей взаимодействия π -электронных систем мы воспользовались обобщенным методом Хюккеля [16], часто называемым методом Вольфберга — Гельмгольца [27], который учитывает все валентные электроны углеродных и водородных атомов.

Расчеты для (n, n) -парациклофанов и для эксимера бензола

Не будем останавливаться на деталях вычислений несмотря на то, что они довольно интересны, и сразу приступим к анализу результатов. Посмотрим сперва на изменение энергии возбуждения π -электронной модели (n, n) -парациклофанов в зависимости от расстояния a между бензольными кольцами I и II. Энергии возбуждения вычислялись сначала в приближении, в котором пренебрегались резонансными интегралами между несоседними атомами углерода. В конфигурационное взаимодействие было включено 16 одновозбужденных конфигураций [7]. Изучаемая модель показана на рис. 3. Зависимость вычисленных таким образом энергий возбуждения от межмолекулярного расстояния приведена для синглетных состояний на рис. 4 и 5.

Аналогичные зависимости получаются и для энергий возбуждения соответствующих триплетных состояний. Если выразить одновозбужденные состояния не через молекулярные орбиты нашей модели, а через молекулярные орбиты индивидуальных молекул бензола, то легко найти, что энергии возбуждения (рис. 4) приблизительно отвечают локальным возбуждениям в пределах одного бензольного ядра. Энергии (рис. 5) отвечают переходу электрона с одного бензольного ядра на другое, иными словами, соответствуют возбуждениям с переносом заряда. Этот результат очевиден для предельного значения межмолекулярного расстояния $a \rightarrow \infty$; для локальных возбуждений (см. рис. 4) энергии возбуждения стремятся к соответствующим энергиям возбуждения изолированной молекулы бензола. Энергии возбуждения в состоянии с переносом заряда при увеличении расстояния медленно приближаются к разности энергии

кривания вычислялись с использованием атомных орбит Морзе, Янга и Гаурвица [15] с эффективным зарядом 1,51. Расчеты были проведены как в приближении, в котором учитываются резонансные интегралы только между соседними атомами углерода, так и в высших приближениях.

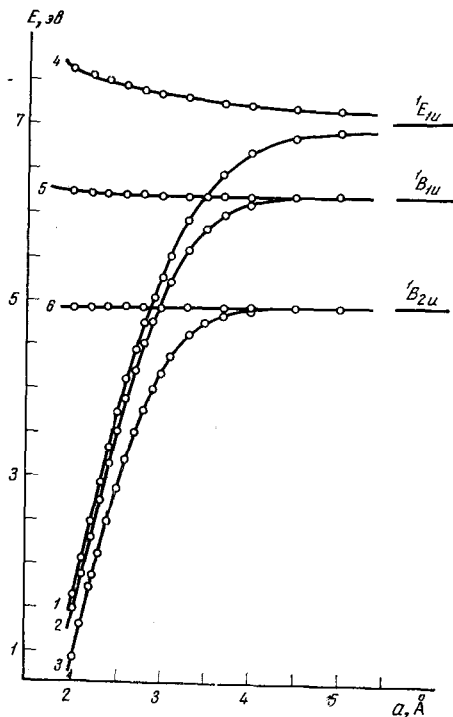
Для расчета кулоновских интегралов применялась $I - A$ -коррекция и аппроксимация Матаги и Нишimoto [26]. Так как эта аппроксимация является по существу модифицированной аппроксимацией точечными зарядами, то она одинаково справедлива как для π -, так и для σ -ориентации $2p$ -атомных орбит. Как мы увидим далее, с помощью метода

ионизации и электронного сродства молекулы бензола. На языке экситонного формализма, который удобно применять в нашем случае [9], локально возбужденные состояния соответствуют экситонам Френкеля, а состояния с переносом заряда — экситонам Баниера.

Из рис. 4 видно, что каждое возбужденное состояние изолированной молекулы бензола расщепляется на два состояния. Переход в то из этих состояний, которому соответствует более высокая энергия возбуждения, разрешен, если разрешен соответствующий переход в изолированной молекуле бензола и энергия возбуждения этого перехода мало отличается от соответствующей энергии возбуждения в изолированной молекуле бензола. Второй переход с более низкой энергией возбуждения всегда запрещен, и его энергия быстро падает с уменьшением расстояния между обеими π -электронными системами.

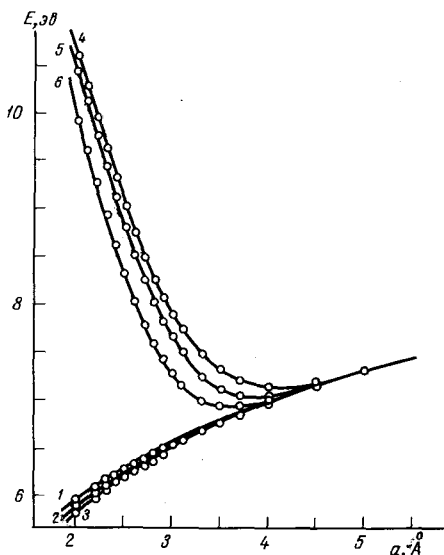
Поведение энергий переходов с переносом заряда приведено на рис. 5. Заметим, что состояния с переносом заряда, энергия возбуждения которых падает с уменьшением a , преобразуются при помощи тех же неприводимых представлений группы D_{6h} нашей модели, как и локально возбужденные состояния с практически постоянной энергией возбуждения. В результате этого кривые энергии возбуждения как функции межмолекулярного расстояния a пересекаются (ср. рис. 4 и 5). Такое перекрещивание устраняется применением высших приближений, как это показано в дальнейшем.

Легко видеть, что для неплоских π -электронных систем, какими являются исследуемые нами модели, пренебрежение резонансными интегралами между несоседними углеродными атомами не дает адекватного описания [8, 9]. Поэтому были осуществлены соответствующие расчеты, в которых учитывались высшие приближения [8]. Рассмотрим результаты вычислений, в которых учитывались все резонансные интегралы [28]. Заметим, что для изолированных молекул бензола получились те же значения энергии возбуждения, как в прибли-



Р и с. 4. Зависимость энергии возбуждения синглетных локально возбужденных состояний молекулы парациклофана (1—3) от расстояния между бензольными кольцами a (см. рис. 3)

(4—6) — соответствующие энергии возбуждения бензола



Р и с. 5. Зависимость энергии возбуждения E синглетных состояний с переносом заряда (1—3) от расстояния между бензольными кольцами a (см. рис. 3)

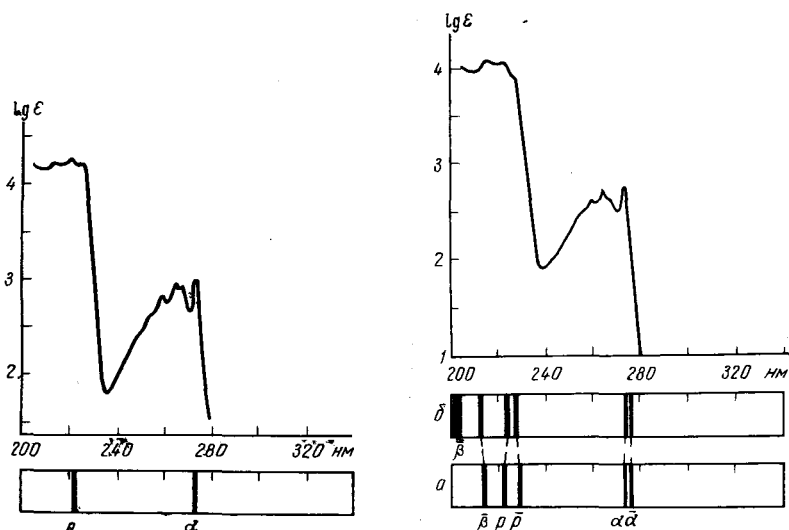
(4—6) — соответствующие энергии возбуждения бензола

жении, где мы пренебрегали резонансными интегралами для несоседних углеродных атомов. Но для модели двух взаимодействующих молекул бензола учет всех резонансных интегралов сильно меняет картину зависимости энергий возбуждения от межмолекулярного расстояния. Энергии возбуждения локально возбужденных состояний и состояний с переносом заряда, которые в прежнем приближении сильно зависели от межмолекулярного расстояния a , практически не меняются при переходе к более высокой степени приближения. Но состояния, принадлежащие одинаковым неприводимым представлениям, графики для зависимости энергии возбуждения которых от a в прежнем приближении пересекались, вступают теперь в сильное взаимодействие, что влечет за собой смешение локально возбужденных состояний с состояниями с переносом заряда. Взаимодействие этих состояний ярко проявляется в зависимости силы осцилляторов от межмолекулярного расстояния. Состояния, которые для больших a можно интерпретировать как локально возбужденные, переходят для малых значений a в состояния с переносом заряда (и наоборот), причем для области около 4 \AA состояния уже настолько смешаны, что такая классификация вообще теряет смысл.

Покажем теперь, как можно истолковать с помощью приведенных результатов электронные спектры поглощения (n,n) -парациклофанов (см. рис. 1). Спектры этих молекул для $n \geq 4$ очень похожи на спектры молекул бензола, сдвинутые в сторону длинных волн из-за наличия алифатических цепей, играющих роль заместителей (аналогично, например, с молекулой n -ксилола). Поэтому целесообразно сопоставлять теоретически вычисленные сдвиги отдельных полос в спектре (n,n) -парациклофанов относительно соответствующих полос в изолированной молекуле бензола с экспериментально найденными сдвигами относительно соответствующих полос в спектре (n,n) -парациклофана с большим n (или молекулы с одной открытой алифатической цепью) (рис. 6). Вследствие этого теоретические величины, некоторые из которых приведены на рис. 6 и 7, исправлены на величины сдвига под влиянием заместителей в ядре бензола и под влиянием растворителя. Аналогичные расчеты возможны при сопоставлении с $(2,2)$ - и $(3,3)$ -парациклофанами.

$(4,4)$ -Парациклофан имеет спектр, практически сходный со спектром аналогичных молекул для $n > 4$ (см. рис. 1). Отсюда следует, что для $n \geq 4$ взаимодействие между ядрами бензола очень мало. Поэтому деформация валентных углов будет небольшая. И действительно, значение расстояния a близко (или немного больше) к значению, полученному из модели и равному $3,73 \text{ \AA}$ [17]. Но даже для модельного расстояния теоретический сдвиг ${}^1B_{1g}$ полосы относительно α -полосы (${}^1B_{2u}$) очень мал (во всех приближениях примерно $0,06 \text{ эв}$), что согласуется с экспериментальным спектром, как показано на рис. 7. Насколько нам известно, молекулярная структура $(3,3)$ -парациклофана не была до сих пор опубликована, так что расстояние между ядрами бензола в этой молекуле не известно.

Модельное расстояние $2,54 \text{ \AA}$ меньше, чем экспериментально найденное расстояние для $(2,2)$ -парациклофана (см. рис. 2), что указывает на неприменимость модельного расстояния. Ясно, что для этой молекулы трансанулярное взаимодействие уже должно играть очень существенную роль, так как из наших расчетов следует, что спектральное поведение начинает сильно зависеть от межмолекулярного расстояния для $a < 3,7 \text{ \AA}$. Действительно, спектр поглощения этой молекулы уже значительно отличается от спектров (n,n) -парациклофанов с $n \geq 4$, и вычисленные нами энергии возбуждения хорошо воспроизводят его характер. От первоначальной α -полосы (${}^1B_{2u}$), положение которой практически не меняется, отщепляется более длинноволновая полоса, которую мы интерпретируем как ${}^1B_{1g}$. Кроме того, вероятно, что поглощение в области между первоначальной α - и p -полосой обусловлено сдвигом уровня ${}^1B_{2g}$ (или также ${}^1E_{1g}$),



Р и с. 6. Сопоставление теоретически вычисленных энергий возбуждения изолированной молекулы бензола со спектром поглощения стандартного вещества [17]

Р и с. 7. Сопоставление теоретически вычисленных энергий возбуждения для плоской модели с $a = 3,73 \text{ \AA}$ (с учетом резонансных интегралов) со спектром поглощения (4,4)-парациклофана

a — учет только для соседних углеродных атомов; b — учет «next nearest» соседей

который отщепляется от первоначальной p -полосы (${}^1B_{1u}$) (или от β -полосы ${}^1E_{1u}$) со сдвигом в эту область. Если определить величину a так, чтобы получить согласие теоретической и экспериментальной энергии возбуждения самой длинноволновой полосы, то получим, что $a = 3,22 \text{ \AA}$, т. е. значение, приемлемое с точки зрения модельного значения для a и экспериментального значения для (2,2)-парациклофана.

Электронный спектр поглощения (2,2)-парациклофана уже качественно сильно отличается от спектров (n,n)-парациклофанов с $n = 4$. Детальное экспериментальное изучение первого электронного перехода этого соединения в кристаллическом состоянии было осуществлено Роном и Шнепом [29], которые с достаточно большой точностью измерили величину расщепления полосы, отвечающей α -полосе изолированной молекулы бензола, и получили значение $0,43 \text{ эв}$ (практически то же значение получается из спектра (2,2)-парациклофана в растворе (см. рис. 1)).

При учете резонансных интегралов только между соседними углеродными атомами получаем для этого расщепления приемлемое значение $0,58 \text{ эв}$. В высших приближениях получается $0,37 \text{ эв}$. Внесение поправки на деформацию бензольных колец приводит для обоих приближений к значениям $0,69$ и $0,47 \text{ эв}$ соответственно.

Используя приведенные результаты, мы можем теперь попытаться истолковать спектр флуоресценции эксимера бензола [21]. Как было уже сказано, основное затруднение заключается в том, что мы не знаем равновесного межмолекулярного расстояния между ядрами бензола в молекуле димера. Единственная возможность — определение этого расстояния из экспериментально найденной величины сдвига полосы флуоресценции димера относительно полосы флуоресценции мономера.

Биркс с сотр. [21] определили значение этого сдвига ($0,70 \text{ эв}$), что по нашим расчетам отвечает межмолекулярному расстоянию $3,0 \text{ \AA}$. Если рассматривать вертикальные переходы, то получим для упомянутого сдвига

значение, равное примерно 0,58 эв, что соответствует расстоянию между ядрами бензола в молекуле эксимера, равному примерно 3,1 Å. Эти значения кажутся вполне приемлемыми несмотря на то, что σ -электроны могут играть существенную роль.

Упомянем некоторые дополнительные экспериментальные факты, истолкование которых связано с полученными результатами. С легкостью перехода электрона, обусловленной смещением состояний с переносом заряда и локально возбужденных состояний (которое становится существенным для малых межмолекулярных расстояний), может быть связана фотопроводимость некоторых молекулярных кристаллов, в которых плоские системы сопряженных связей ориентированы параллельно. На основании наших результатов можно объяснить сильно анизотропную проводимость кристаллов тетрацианохинодимера/триэтиламина [30] (см. также [31]).

С легкостью образования ионных структур при более сильных взаимодействиях тесно связаны спектры ЭПР анионов (m,n)-парациклофанов [32]. Так, для (4, 4)-парациклофан-аниона получаем в спектре ЭПР пять линий с расщеплением 5,5 гс. Для (2,2) -парациклофан-аниона наблюдается в спектре ЭПР по крайней мере девять линий с расщеплением 2,7 гс, что говорит об «одновременном присутствии» электронов на обоих ядрах бензола.

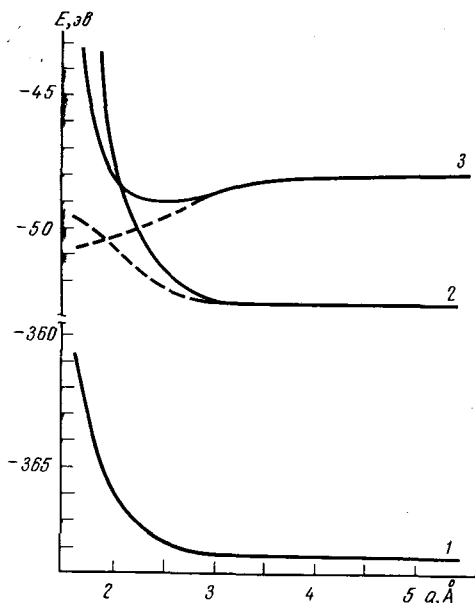
Характерное протекание некоторых реакций (например, ацетилирование) молекул с сильным трансанулярным взаимодействием также можно понять на основе наших результатов.

В заключение укажем, что аналогичные вычисления, осуществленные для молекулы барелена и гермакрола [11], привели к подобным же удовлетворительным результатам.

Расчеты обобщенным методом Хюккеля

Как видно из приведенных результатов, методом Паризера, Парра и Попла можно хорошо описать явления, наблюдаемые в электронных спектрах и обусловленные несвязывающим взаимодействием π -электронных подсистем. Но антисвязывающий характер этого взаимодействия в основном состоянии или его связывающий характер в возбужденных состояниях, приводящий к образованию эксимеров, в рамках этого метода получить нельзя.

Для изучения этих вопросов [12] и получения «потенциальных кривых» взаимодействия двух π -электронных систем со структурой замкнутых оболочек мы воспользовались обобщенным методом Хюккеля [16, 27]. Этот метод, учитывающий все валентные электроны углерода и водорода, в последнее время успешно применяется для решения вопросов конформации молекул и относительной устойчивости отдельных изомеров одного и того же вещества. Для простоты вычислений мы провели соответствующие расчеты для двух взаимодействующих молекул этилена, расположенных взаимно параллельно (т. е. имеющих симметрию D_{2h}). Мы использовали параметризацию, предложенную Гофманом [16], и показали [12], что аналогичные результаты получаются и для общего случая взаимодействия двух нейтральных π -электронных систем со структурой замкнутых электронных оболочек. Для энергии диссоциации и равновесного расстояния в первом возбужденном состоянии мы получили значения 0,7 эв и 2,8 Å. Тот же метод, примененный для взаимодействия двух молекул бензола [33], дает для энергий диссоциации и равновесного расстояния первого возбужденного состояния значения 0,19 эв и 3,4 Å. Экспериментально найденное значение энергии диссоциации эксимера бензола составляет 0,22 эв [21]. Для сопоставления заметим, что энергия диссоциации нижнего со-



Р и с. 8. Зависимость энергии « σ -кора» (1), « π -оболочки» основного состояния A_{1g} (2) и возбужденного состояния B_{2g} (3) от расстояния между параллельно расположенными молекулами этилена

Пунктиры соответствуют энергиям « π -оболочки» этих состояний в π -электронном приближении

стояния ${}^3\Sigma_u^-$ молекулы He_2 составляет 2,6 эв и равновесное расстояние равно 1,05 Å [34].

Для модели двух параллельных молекул этилена мы также провели вычисления в π -электронном приближении [12], т. е. воспользовались обобщенным методом Хюккеля с той же параметризацией, но учитывали только π -электроны изолированных молекул. Результаты приведены на рис. 8, где они сопоставлены с результатами, полученными методом, учитывающим все валентные электроны. На рисунке отдельно показаны зависимости σ - и π -составляющих общей энергии (разумеется, классификация на σ - и π -составляющие имеет смысл только для предельного случая слабо взаимодействующих систем).

Из приведенных результатов ясно, что π -электронное приближение может давать приемлемые значения энергии возбуждения также и для межатомных расстояний, для которых σ — π -разделение неприемлемо (в нашей модели для $a < 3,0$ Å), так как энергия « π -электронной части» одинаково сдвинута для обоих состояний (см. рис. 8 — сплошные и пунктирные линии). Но π -электронное приближение в любом случае не дает приемлемую потенциальную кривую, как это и следует из приведенных результатов.

Аналогично можно объяснить и возникновение комплексов с переносом заряда между ароматическими углеводородами и карбониевыми ионами. Например, как предполагали и доказали Фельдман и Винштейн [35], тропилиевый катион может играть роль акцептора электронов, а бензол или нафталин — роль донора электронов.

Простейшую модель взаимодействия двух систем, одна из которых содержит четное и вторая нечетное число π -электронов, представляют молекула этилена и метильный радикал. Для этой системы обобщенный метод Хюккеля также дает опять качественно правильные результаты, а именно существование связывающего основного состояния и батохромный сдвиг спектрального перехода [13].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В первой части работы обсуждались вопросы построения теории адсорбции углеводородов на поверхности с полярными группами. Рассчитанные энергии электростатического взаимодействия совпадают по порядку величины с соответствующими экспериментальными величинами. Было бы интересно также учесть обменные эффекты, но следует учитывать, что последние более чувствительны к изменению расстояний молекулы от поверхности, которое нам достаточно точно не известно.

Во второй части работы рассчитано межмолекулярное взаимодействие с учетом обменных эффектов в рамках использованной модели.

Л и т е р а т у р а

1. А. В. Киселев, Я. Коутеcki, Й. Чижек. Докл. АН СССР, **137**, 638, (1961).
2. Я. Коутеcki, Й. Чижек. Ж. физ. химии, **36**, 1508 (1962).
3. J. Cizek. Диссертация. Карлов университет, Прага, 1961.
4. P. Hochmann. Диссертация. Карлов университет, Прага, 1961.
5. R. Polak. Coll. Czech. Chem. Comm., **32**, 212 (1967).
6. J. Cizek. Mol. Phys., **6**, 19 (1963).
7. J. Koucky, J. Paldus. Coll. Czech. Chem. Comm., **27**, 599 (1962); Tetrahedron, **19**, Suppl., **2**, 201 (1963).
8. J. Paldus. Coll. Czech. Chem. Comm., **28**, 1110 (1963).
9. J. Koucky, J. Paldus. Theor. Chim. Acta, **1**, 268 (1963).
10. J. Paldus. Coll. Czech. Chem. Comm., **28**, 2667 (1963).
11. J. Paldus, J. Koucky. Coll. Czech. Chem. Comm., **27**, 2139 (1962).
12. R. Polak, J. Paldus. Theor. Chim. Acta, **4**, 37 (1966).
13. J. Paldus, R. Polak. Theor. Chim. Acta, **5**, 369 (1966).
14. А. В. Киселев, Д. П. Пошкус. Докл. АН СССР, **120**, 834 (1958).
15. R. M. Morse, L. A. Young, E. S. Haurwitz. Phys. Rev., **48**, 948 (1935).
16. R. Hoffmann. J. Chem. Phys., **39**, 1397 (1963).
17. D. J. Cram, N. L. Allinger, H. Steinberg. J. Amer. Chem. Soc., **76**, 6132 (1954).
18. C. J. Brown. J. Chem. Soc., **1953**, 3265.
19. F. Sorm. Fortschr. Chem. org. Naturstoffe, **19**, 1 (1961).
20. B. Stewens. Nature, **192**, 725 (1961).
21. J. Birks, C. L. Braga, M. D. Lumb. Proc. Roy. Soc., **A283**, 123 (1965).
22. R. Pariser, R. G. Parr. J. Chem. Phys., **21**, 466, 767 (1953).
23. J. A. Pople. Trans. Faraday Soc., **49**, 1375 (1953).
24. J. A. Pople. Proc. Phys. Soc., **A68**, 81 (1955).
25. R. G. Parr. The Quantum Theory of Molecular Electronic Structure. W. A. Benjamin Inc., N. Y., 1963.
26. N. Mataga, K. Nishimota. Z. phys. Chem. (Frankfurt), **13**, 140 (1957).
27. M. Wolfsberg, L. Helmholz. J. Chem. Phys., **20**, 837 (1952).
28. K. Ruedenberg. J. Chem. Phys., **34**, 1861, 1884 (1961).
29. A. Ron, O. Schnepp. J. Chem. Phys., **37**, 2540 (1962).
30. R. G. Kepler, P. E. Bierstedt, P. E. Merrifield. Phys. Rev., **5**, 503 (1960).
31. E. Menejee, Yoh-Han-Pao. Organic Semiconductors, Proc. Inter. Industry Conference. Ed. J. J. Brophy, I. W. Buttrely. Mac Millan Co., N. Y., 1962, p. 49.
32. S. I. Weissman. J. Amer. Chem. Soc., **80**, 6462 (1958).
33. D. B. Chesnut, C. J. Fritchie, H. E. Simmons. J. Chem. Phys., **42**, 1127 (1965).
34. G. Herzberg. Molecular Spectra and Molecular Structure, vol. 1, Spectra of Diatomic Molecules. Van Nostrand Co., N. Y., 1957.
35. M. Feldman, S. Winstein. J. Amer. Chem. Soc., **83**, 3338 (1961).

ДИСКУССИЯ

А. И. Китайгородский, К. В. Мирская (Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва). Как отмечено в докладе Д. П. Пошкус (стр. 9), наиболее важной проблемой в молекулярной теории адсорбции является определение потенциальной энергии адсорбированных молекул в зависимости от их координат. При адсорбции неполярных молекул на неполярном твердом теле энергия взаимодействия молекул с поверхностью и друг с другом наиболее просто может быть рассчитана путем введения полуэмпирических потенциальных функций для взаимодействия частиц. Основываясь на теории дисперсионных сил Лондона [1] и следуя Мюллеру [2], А. В. Киселев и Д. П. Пошкус с соавторами провели ряд вычислений энергии адсорбции органических молекул на графите по аддитивной схеме, рассматривая молекулу и графитовую сетку как совокупность силовых центров и подбирая полуэмпирические параметры в потенциалах для разного рода таких центров. В качестве силовых центров авторы выбирали либо целые молекулы (как в метане), либо группы атомов (CH , CH_2 , CH_3), либо отдельные атомы (С и Н), не отдавая предпочтения ни одной из этих моделей.

Однако нам представляется, что последовательный атом-атомный подход к рассмотрению взаимодействия сложных систем, о которых идет речь, должен быть более универсальным и строгим. Такой подход предполагает вычисления энергии взаимодействия пары неполярных молекул как суммы энергий взаимодействия составляющих их атомов. Вид потенциальных кривых для разных сортов атомов считается независимым от того, в какую молекулу они входят, а константы в потенциальных кривых, для которых мы применяем формулу (6, exp), подбираются эмпирически из анализа физических свойств кристалла. Атом-атомное приближение позволяет ограничиться для расчета большого количества вещества очень небольшим числом полуэмпирических параметров; например, при расчете свойств всех углеводородов достаточно подобрать всего три потенциальные кривые $\text{C}\cdots\text{C}$, $\text{C}\cdots\text{H}$ и $\text{H}\cdots\text{H}$.

Формула Лондона — (A/r^6) для притяжения и экспоненциальный закон для отталкивания строго справедливы только в предположении сферической симметрии взаимодействующих частиц. Отдельные атомы удовлетворяют этому требованию более строго, чем группы атомов или несимметричные молекулы (для электронной системы атома среднее значение дипольного момента в стационарных состояниях всегда равно нулю [3], в отношении поляризуемостей атомы также можно считать почти изотропными [4]). Кроме того, применение теории возмущений к отдельным атомам не требует специальных предположений о форме функции электронной плотности молекулы или ее частей. И, наконец, при расчете притяжения требование малости размеров частиц по сравнению с расстояниями между ними для атомов выполняется всегда более строго, чем для целых молекул или любых групп атомов.

Справедливость атом-атомного подхода к расчету взаимодействия сложных молекул и предположение об аддитивности этих взаимодействий по атомам к настоящему времени достаточно надежно показана на примере вычисления свойств органических молекулярных кристаллов. Методом атом-атомных потенциалов вычислены в хорошем согласии с опытом теплоты сублимации ряда кристаллов углеводородов [5, 6]. Для метана теория и опыт дают 2,4 ккал/моль, а соответствующие числа для адамантана — 15,5 и 12,7, для бензола — 10,5 и 10,0, для нафталина — 16,5 и 16,7, для антрацена — 21,7 и 22,6 ккал/моль.

Путем нахождения минимума энергии решетки найдены равновесные структуры кристаллов для абсолютного нуля температур. В таблице сравниваются параметры элементарных ячеек молекулярных кристаллов, вычисленные нами в последнее время и полученные путем экстраполяции экспериментальных данных [7, 8] к 0° К. Подобные расчеты (нахождение минимума энергии решетки в зависимости от взаимных ориентаций молекул в кристалле с заданными параметрами элементарной ячейки) успешно использованы в структурном анализе молекулярных кристаллов [9—11], в вычислении тензоров упругости органических кристаллов [12, 13], в исследовании динамики кристаллической решетки [12, 14, 15].

Параметры элементарных ячеек молекулярных кристаллов

Параметры ячейки	C ₆ H ₆		C ₁₀ H ₈		C ₁₄ H ₁₀	
	теория	опыт	теория	опыт	теория	опыт
<i>a</i>	7,28	7,36	7,94	8,10	8,39	8,44
<i>b</i>	9,43	9,32	5,95	5,95	5,95	5,99
<i>c</i>	6,76	6,75	8,57	8,63	11,03	11,09
β	—	—	124°30'	124°30'	124°30'	125°05'

Таким образом, последовательное применение атом-атомного подхода к рассмотрению взаимодействия сложных молекул было бы более целесообразным при построении молекулярной теории адсорбции, чем рассмотрение в качестве силовых центров групп атомов или связей.

Л и т е р а т у р а

1. F. London. Z. phys. Chem., B11, 222, 236 (1930).
2. A. Muller. Proc. Roy. Soc., A154, 624 (1936).
3. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Квантовая механика. М., Госфизматиздат, 1963.
4. K. S. Pitzer. Adv. Chem. Phys., 2, 59 (1959).
5. А. И. Румайгородский, К. В. Мирская. Кристаллография, 6, 507 (1961).
6. К. В. Мирская. Кандидатская диссертация. М., ИНЭОС, 1966.
7. G. E. Bacon, N. A. Curry, S. A. Wilson. Proc. Roy. Soc., A279, 98 (1964).
8. А. П. Рыженков, В. М. Кожин. Кристаллография 12, 1079 (1967).
9. D. E. Williams. Science, 147, 605 (1965).
10. D. E. Williams. J. Chem. Phys., 45, 3770 (1966).
11. Э. Гузлиц, А. М. Ликвори. Тезисы докладов VII Международного конгресса кристаллографов. М., «Наука», 1966, стр. 37.
12. G. S. Pawley. Phys. stat. sol., 20, 347 (1967).
13. A. Odayima, T. Maeda. J. Polymer Sci., Part C, Polymer Symposia, N 15, 55 (1966).
14. P. Weulersse. Compt. rend., B264, 327 (1967).
15. D. Oliver. Ph. D. Thesis, London University, 1967.

А. Я. Афреймович (Институт химии и химической технологии АН Литовской ССР, Вильнюс). В статье Пошкус [1] приведены результаты статистического расчета термодинамических характеристик адсорбции для трех первых членов ряда n -алканов (метана, этана и пропана) на базисной грани графита. Для молекул более высоких n -алканов имеет место поворотная изомерия. Нами были проведены расчеты термодинамических характеристик адсорбции для n -бутана и n -пентана на базисной грани графита с учетом этого явления. Расчеты термодинамических характеристик адсорбции для таких молекул по приведенным в [1] общим формулам (7) — (15) встречают значительные трудности, так как детерминант $[S_{ik}]$ для этих молекул является функцией их вращательных координат и в статистических выражениях для термодинамических характеристик адсорбции не сокращается. Кроме того, в эти формулы входит малоизученная потенциальная функция W изолированной молекулы. Вместе с тем, разбивая в фазовом интеграле классической статистической суммы молекулы полные пределы изменения углов внутреннего вращения $\alpha_1, \dots, \alpha_i$ (от 0 до 2π) по пределам изменения этих углов, соответствующим отдельным поворотным изомерам, получаем

$$Q = \sum_{i=1}^m q_i, \quad (1)$$

где q_i — статистическая сумма для i -го поворотного изомера; m — число поворотных изомеров для рассматриваемой молекулы.

Вводя (1) в общее статистическое выражение для константы Генри (выражение (2) в [1]), получаем

$$K = \sum_{i=1}^m x_i K_i, \quad (2)$$

где K_i — константа Генри для адсорбции i -го поворотного изомера, а x_i — молярная доля i -го поворотного изомера в объеме равновесного газа. Вводя (2) в приведенные в [1] выражения (7) и (9) для изостерической теплоты q_{st} и теплоемкости $\Delta \bar{c}_{v,A}$ адсорбции, получаем

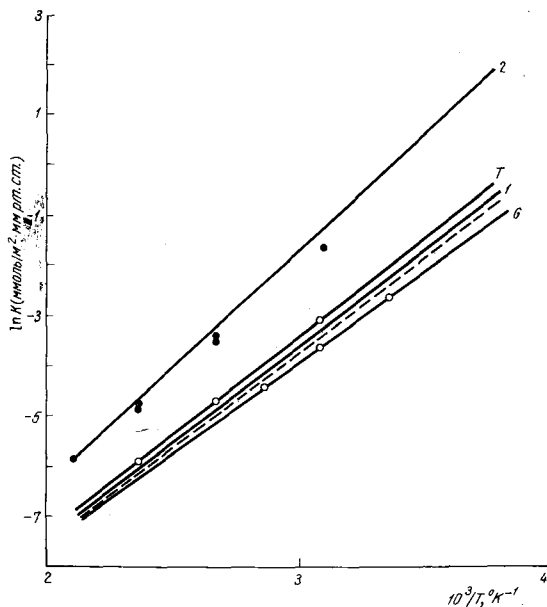
$$q_{st} = \sum_{i=1}^m x_i^a q_{st,i} - RT^2 \sum_{i=1}^m x_i^a \left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial T} \right), \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \bar{c}_{v,A}}{R} = & \sum_{i=1}^m \frac{x_i^a \Delta \bar{c}_{v,A,i}}{R} + \sum_{i=1}^m \left[x_i^a \left(\frac{2T \partial \ln x_i}{\partial T} + \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{T^2 \partial^2 \ln x_i}{\partial T^2} \right) + T^2 \left(\frac{\partial x_i^a}{\partial T} \right) \left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial T} \right) \right] + \\ & + \sum_{i=1}^m T^2 \left(\frac{\partial x_i^a}{\partial T} \right) \left(\frac{\partial \ln K_i}{\partial T} \right), \end{aligned} \quad (4)$$

где x_i^a — молярная доля i -го изомера в адсорбционном слое;

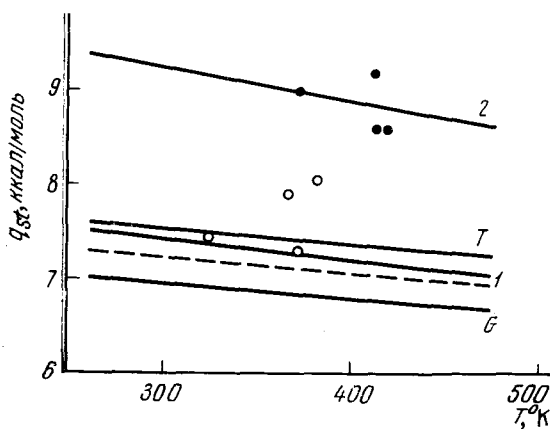
$$x_i^a = \frac{x_i K_i}{\sum_{i=1}^m x_i K_i} = \frac{\Gamma_i}{\Gamma} \quad (5)$$

$q_{st,i}$ и $\Delta \bar{c}_{v,A,i}$ — изостерическая теплота адсорбции и дифференциальное изменение теплоемкости моля i -го поворотного изомера при переходе из объ-



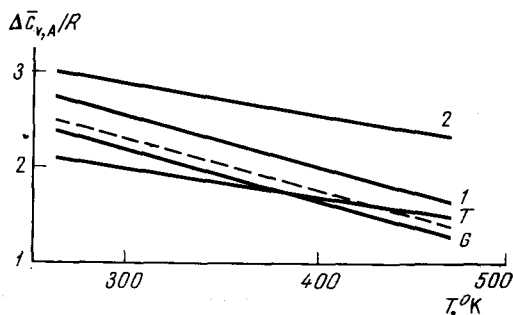
Р и с. 1. Рассчитанные (прямые) и опытные (точки) значения $\ln K$ для *n*-бутана (1) и *n*-пентана (2) в зависимости от $1/T$

Прямые *T* и *G* получены соответственно для адсорбции *транс*- и *госи*-изомеров *n*-бутана. Пунктирная кривая—для *n*-бутана при $\Delta F_i = 0$



Р и с. 2. Рассчитанные (прямые) и опытные (точки) значения изостерической теплоты для *n*-бутана (1) и *n*-пентана (2) в зависимости от *T*

Обозначения остальных кривых те же, что на рис. 1



Р и с. 3. Рассчитанные значения $\Delta \bar{c}_{v,A}$ для *n*-бутана (1) и *n*-пентана (2) в зависимости от *T*

Обозначения остальных кривых те же, что на рис. 1

ема газа в адсорбированное состояние. Основные вклады дают первые члены в правой стороне выражений (3) и (4). Второй и третий члены в этих выражениях обусловлены зависимостью поворотного-изомерного состава в объеме и в адсорбционном слое от температуры. Молярные доли x_i могут быть оценены по формуле [2]

$$x_i = \frac{e^{-\Delta F_i/RT}}{\left(1 + \sum_{i=2}^m e^{-\Delta F_i/RT}\right)}, \quad (6)$$

где ΔF_i — разность свободных энергий i -го и основного (*транс*) изомеров в газе.

Потенциальные функции взаимодействия энергетически различных поворотных изомеров молекул n -бутана и n -пентана с базисной гранью графита были рассчитаны при суммировании эффективных потенциальных функций взаимодействия звеньев CH_3 и CH_2 с поверхностью графита [1]. Углы внутреннего вращения $\alpha_1, \dots, \alpha_i$ для изомеров принимались равными 0° при *транс*-положении двух соседних звеньев CH_2 и 120° при *гош*-положении. Поворотные изомеры рассматривались квазижесткими.

При расчетах x_i для n -бутана приняли $\Delta F = 0,6$ ккал/моль. Для n -пентана ΔF приняли равным $0,6$ ккал/моль, если в изомере содержится один *гош*-поворот. Для изомеров с двумя *гош*-поворотами одного знака ΔF приняли равным $1,2$ ккал/моль, а для изомеров с двумя *гош*-поворотами разных знаков ΔF принято бесконечным [3, 4]. При верхнем возможном значении $\Delta F_i = \infty$ для всех изомеров в газе и на поверхности имеется только *транс*-изомер, и термодинамические характеристики адсорбции молекулы совпадают с соответствующими величинами для ее *транс*-изомера.

Результаты расчетов $\ln K$, q_{st} и $\Delta \bar{c}_{v,A}$ для адсорбции n -бутана и n -пентана на графите в зависимости от температуры и соответствующие опытные значения [5—10] приведены на рис. 1—3. На рисунках также приведены результаты расчетов для энергетически различных *транс*- и *гош*-изомеров n -бутана (кривые T и G) и статистических средних величин $\ln K$, q_{st} и $\Delta \bar{c}_{v,A}$ при нижнем возможном значении $\Delta F_i = 0$ (пунктирные кривые). Значения $\ln K_i$ и $q_{st,i}$ для всех *гош*-изомеров молекул n -бутана и n -пентана меньше, чем для *транс*-изомеров и только $\Delta \bar{c}_{v,A,i}$ для *гош*-изомеров могут быть больше, чем для *транс*-изомеров. Статистические средние величины $\ln K$ и q_{st} не очень чувствительны к величинам ΔF_i и при принятых значениях ΔF_i находятся в хорошем согласии с литературными опытными данными.

Л и т е р а т у р а

1. Д. П. Пошкус. Настоящий сборник, стр. 9.
2. М. В. Волькенштейн. Конфигурационная статистика полимерных цепей. Изд-во АН СССР, 1959.
3. L. S. Bartell, D. A. Kohl. J. Chem. Phys., 39, 3097 (1963).
4. K. S. Pitzer. J. Chem. Phys., 8, 711 (1940).
5. А. В. Киселев, Е. А. Паскопова, Р. С. Петрова, К. Д. Щербакова. Ж. физ. химии, 38, 161 (1964).
6. Л. Д. Белякова, А. В. Киселев, Н. В. Ковалева. Ж. физ. химии, 40, 1494, (1966).
7. Л. Д. Белякова, А. В. Киселев, Н. В. Ковалева. Докл. АН СССР, 157, 646 (1964).
8. S. Ross, I. K. Saelens, I. P. Olivier. J. Phys. Chem., 66, 696, (1962).
9. G. S. Chirnside, C. G. Pope. J. Chem. Phys., 68, 2377 (1964).
10. S. E. Hoory, J. M. Prausnitz. Trans. Faraday Soc., 63, 455 (1967).

В. Е. Кочурихин, Я. Д. Зельвенский (Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева). Изучение изотопных эффектов при физической адсорбции представляет теоретический и практический интерес. Высокие значения коэффициентов разделения изотопов в системе газ — твердое тело позволяют рассматривать адсорбцию как перспективный метод разделения изотопов некоторых элементов. Коэффициенты разделения изотопов зависят от параметров потенциальной функции адсорбированной молекулы [1], и поэтому измерения коэффициентов разделения изотопов позволяют оценить силовые константы связи адсорбат — адсорбент, частоты колебаний адсорбированных молекул и выяснить их зависимость от природы адсорбента и адсорбата, найти величины энергии адсорбции и т. д. Коэффициенты разделения изотопов водорода при низкотемпературной адсорбции на разных адсорбентах приведены в [2—8]. Для направленного подбора адсорбентов с наилучшими разделяющими свойствами необходимо выяснить, какие факторы влияют на коэффициент разделения изотопов. Для этого, наряду с экспериментальными, нужно использовать расчетные методы. Проведены расчеты коэффициентов разделения водорода и дейтерия при низкотемпературной адсорбции на плоской поверхности и зависимости этих коэффициентов от температуры. Такие расчеты, сделанные без учета *орто-пара*-состава водорода и дейтерия для сопоставления с результатами хроматографического разделения изотопных и ядерноспиновых разновидностей водорода, описаны в [9—14]. В этих работах приняты во внимание не все энергетические уровни, которые могут давать вклад в сумму по состояниям при этих температурах.

В наших расчетах для адсорбированной двухатомной молекулы принята модель, предложенная Хиллом [15]: молекула обладает двумя поступательными степенями свободы и одним свободным вращением в полости, параллельной поверхности адсорбента. Пусть xu — плоскость, параллельная поверхности адсорбента; z — расстояние центра масс молекулы от поверхности и ϑ ($0 \leq \vartheta \leq \pi$) — угол между осью z и осью двухатомной гомоядерной молекулы. Потенциальная функция V в принятой модели зависит только от ϑ и z . Гамильтониан молекулы имеет вид [15]

$$H = \frac{P_x^2}{2M} + \frac{P_u^2}{2M} + \frac{P_z^2}{2M} + \frac{P_\vartheta^2}{2I} + \frac{P_\varphi^2}{2I \sin^2 \vartheta} + V(z, \vartheta), \quad (1)$$

где M — масса молекулы; I — момент инерции. При низких температурах заняты лишь самые низкие энергетические уровни, и поэтому можно использовать потенциальную функцию параболического вида, получающуюся разложением $V(z, \vartheta)$ в ряд Тейлора около минимума по степеням z и $\cos \vartheta$. Положив $\cos \vartheta = \eta$, получим

$$\begin{aligned} V(z, \eta) &= V_0(z_0, 0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_{\substack{z=z_0 \\ \eta=0}} (z - z_0)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \eta^2} \right)_{\substack{\eta=0 \\ z=z_0}} \eta^2 = \\ &= V_0(z_0, 0) + K(z - z_0)^2 + C\eta^2, \end{aligned} \quad (2)$$

где z_0 — равновесное расстояние центра масс молекулы от поверхности адсорбента; K и C — константы. Для плоской поверхности имеет место соотношение [15, 17]

$$\frac{\partial^2 V}{\partial \eta^2} = d^2 \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}, \quad (3)$$

где d — половина межъядерного расстояния в адсорбированной молекуле. С учетом (3) потенциальная функция (2) примет вид

$$V = V_0(z_0, 0) + \frac{C}{d^2} (z - z_0)^2 + C\eta^2. \quad (4)$$

Уравнение Шредингера с гамильтонианом (1) и потенциальной функцией (2) может быть решено методом разделения переменных.

Рассчитанные энергетические уровни, суммы по состояниям адсорбированной молекулы и формулы для расчета коэффициентов разделения изотопов водорода приведены в статье [17]. Расчеты коэффициентов разделения смеси $\text{H}_2 - \text{D}_2$ проводили для 77,3, 90 и 100° К с использованием потенциальной функции (4). В этом случае значения α зависят только от одного параметра C . Рассчитанные значения α для смеси изомеров, в зависимости от величины C , приведены в табл. 1.

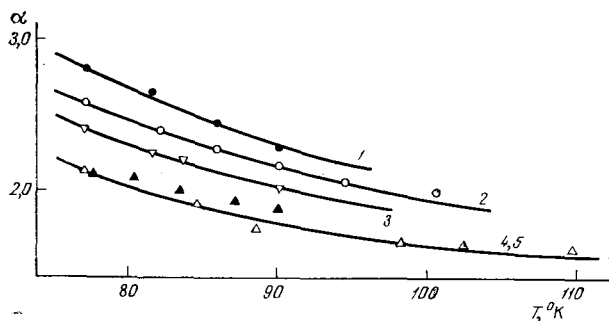
Таблица 1

Значения коэффициента разделения смеси $\text{H}_2 - \text{D}_2$ в зависимости от величины константы C

C , кал/моль	α			C , кал/моль	α		
	77,3° К	90° К	100° К		77,3° К	90° К	100° К
345	1,24	1,18	1,14	1090	2,06	1,79	1,64
570	1,43	1,32	1,27	1580	2,54	2,14	1,92
850	1,70	1,52	1,43	2020	3,17	2,61	2,29

В [16] вычислены параметры потенциальной функции (2) водорода, адсорбированного на графите. Используя полученные в этой работе величины $K = 5,14 \cdot 10^{16}$ ккал/моль·см² и $C = 0,22$ ккал/моль, мы нашли коэффициент разделения водорода и дейтерия $\alpha = 1,266$ при 77,3° К. Если использовать соотношение (3) и указанное значение K , то получим $\alpha = 1,274$. Для двух видов активированного угля в [2] экспериментально получены $\alpha = 1,23 \pm 0,01$ и $\alpha = 1,28 \pm 0,01$. Для сопоставления рассчитанной температурной зависимости α с экспериментальной воспользуемся измеренными значениями α в интервале температур 90—62° К на разных синтетических цеолитах [6]. По экспериментальному значению α при 90° К находили C и для данного значения C вычисляли α при других температурах. Результаты приведены в табл. 2.

На рисунке приведены результаты аналогичного сопоставления расчета с нашими экспериментальными данными [7, 8] для некоторых цеолитов; значения α при разных температурах находили исходя из экспери-



Зависимость коэффициента разделения $\alpha_{\text{H}_2 - \text{D}_2}$ на синтетических цеолитах от температуры

Кривые — расчет, точки — эксперимент [7, 8].

1 — NaA, $p = 60$ мм рт. ст.; 2 — NaA, $p = 200$ мм рт. ст.; 3 — NaX, $p = 60$ мм рт. ст.; 4 — ZnA, $p = 200$ мм рт. ст.; 5 — CaA, $p = 200$ мм рт. ст.

Таблица 2

Зависимость коэффициента разделения смеси H_2-D_2 от температуры

Адсорбент	90° К	77,3° К		62° К	
	опыт	опыт	теория	опыт	теория
NaA	$2,16 \pm 0,05$	$2,53 \pm 0,09$	2,53	$3,67 \pm 0,06$	3,50
NaX	$1,84 \pm 0,02$	$2,12 \pm 0,01$	2,13	$2,72 \pm 0,05$	2,74

ментального значения α при 77,3° К. Рассчитанная теоретически температурная зависимость коэффициента разделения водорода и дейтерия вполне удовлетворительно согласуется с экспериментальной для таких адсорбентов, как цеолиты, поверхности которых не плоские. Проведенные расчеты показывают возможность теоретического вычисления температурной зависимости коэффициента разделения изотопов водорода при низкотемпературной адсорбции.

Л и т е р а т у р а

1. G. Casanova, M. De Paz, M. G. Dandi, M. L. Klein. Discuss. Faraday Soc., 40, 188 (1965).
2. D. Basmadjian. Canad. J. Chem., 38, 141 (1960).
3. Г. М. Панченков, А. М. Толмачев, Т. В. Зотова. Ж. физ. химии, 38, 1361 (1964).
4. З. В. Грязнова, Г. М. Панченков, В. С. Парбузин, Т. Г. Андроникашвили, Г. В. Цицишвили, О. Т. Никитин, К. Е. Авалиани. Докл. АН СССР, 153, 1105, (1963).
5. А. М. Толмачев, Т. В. Зотова, Н. М. Елисеева. Ж. физ. химии, 39, 1021 (1965).
6. В. С. Парбузин, Г. М. Панченков. Докл. АН СССР, 164, 856 (1965).
7. В. Е. Кочурихин, Я. Д. Зельвенский. Сб. «Цеолиты, их синтез, свойства и применение». М., «Наука», 1965, 319.
8. V. E. Kochurikhin, Ja. D. Zelvensky, T. I. Loseva. Isotopenpraxis, 3, 181 (1967).
9. A. A. Evett. J. Chem. Phys., 31, 565 (1959).
10. D. White, E. N. Lassettre. J. Chem. Phys., 32, 72 (1960).
11. W. J. Haubach, D. White. J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 60, 97 (1963).
12. A. Katorski, D. White. J. Chem. Phys., 40, 3183 (1964).
13. A. A. Evett. J. Chem. Phys., 33, 789 (1960).
14. S. Furuyama, N. Ebara. Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 1705 (1965).
15. T. L. Hill. J. Chem. Phys., 16, 181 (1948).
16. А. В. Киселев, Д. П. Пошкус. Ж. физ. химии, 39, 358 (1965).
17. В. Е. Кочурихин, Я. Д. Зельвенский. Ж. физ. химии, 42, 1490 (1968).

Ю. П. Благоев, Б. Н. Зимогляд, Г. Г. Жунь (Физико-технический институт низких температур АН УССР, Харьков). В объемных фазах эффекты, обусловленные различиями свойств орто-пара-модификаций изотопов водорода (за исключением некоторых известных тепловых, магнитных и оптических явлений), даже при весьма низких температурах малы и ими можно пренебречь. Однако было показано [1—9], что при низкотемпературной адсорбции на поверхности некоторых твердых тел происходит разделение водорода и его изотопов на орто-пара-модификации.

Экспериментальное исследование низкотемпературной избирательной адсорбции в ряду орто-пара- и изотопических модификаций осложняется взаимным превращением орто-пара-модификаций, которое может

стимулироваться парамагнитными компонентами адсорбционных систем (примесями, дефектами адсорбента).

Фазовые адсорбционные равновесия и адсорбционно-десорбционные разделения исследовались нами динамическим стационарным методом [7]. Применение же хроматографии для точных измерений низкотемпературных адсорбционных коэффициентов разделения (S) в ряду орто-пара-модификаций изотопов водорода затрудняется зависимостью от степени заполнения поверхности (θ) [4—9]. На окиси алюминия для хроматографии (ОАХ) нами наблюдалась преимущественная адсорбция $o\text{-H}_2$ [6, 7] и $n\text{-D}_2$ [8] соответственно из смесей $o\text{-H}_2$ — $n\text{-H}_2$ и $n\text{-D}_2$ — $o\text{-D}_2$. Количественное исследование разделения стало возможным после специальной обработки адсорбента, смысл которой, по-видимому, заключался в частичном подавлении и стабилизации парамагнитных центров путем хемосорбции атомов водорода.

На примере разделения дейтерия на орто-пара-модификации выяснено, что избирательная адсорбция имеет место лишь при заполнении монослоя, а в области полимолекулярного покрытия вероятности адсорбции орто-пара-модификаций данного изотопа равны. Для $20,4^\circ\text{K}$ экспериментально установлено, что в интервале $\theta = 0,9$ — 1 дифференциальный коэффициент разделения дейтерия на орто-пара-модификации $S_{no}^{D_2}$ составляет $1,9 \pm 0,1$, причем в этой области покрытия поверхности адсорбента весьма однородна, так что в хорошем приближении дифференциальные и интегральные коэффициенты разделения равны ($S_{no}^{D_2} = S_{no}^D$). Для этой же температуры коэффициент разделения водорода $S_{on}^{H_2}$ оказался равным $2,7 \pm 0,1$ [7]. Экспериментально была изучена зависимость изотопного разделения при адсорбции на ОАХ смеси нормального дейтерия с водородом при $20,4^\circ\text{K}$ от орто-пара-состава водорода в газовой фазе. Для смеси «нормальных» водорода и дейтерия в области заполнения монослоя изотопный интегральный коэффициент разделения $S_{n\text{-D}_2/n\text{-H}_2}$ составляет $3,1 \pm 0,2$. С ростом (относительно H_2) концентрации $n\text{-H}_2$ коэффициент разделения быстро увеличивается и для смеси, содержащей лишь пара-модификацию водорода, возрастает до $7,0 \pm 0,3$.

Согласованность экспериментальных данных, полученных на ОАХ, проверялась при помощи феноменологического уравнения, приведенного в работе [10], которое позволяет рассчитать по коэффициентам разделения на орто-пара-модификации водорода и дейтерия и одному из значений их изотопного коэффициента разделения зависимость последнего от орто-пара-состава в равновесной газовой фазе. Экспериментальная и расчетная зависимости близки, расхождение между ними лежит в пределах точности эксперимента, что свидетельствует как о непротиворечивом характере сопоставляемых экспериментальных данных, так и о существенном вкладе в изотопные коэффициенты разделения эффектов, обусловленных взаимодействием поля адсорбента с вращением молекул, состоящих из изотопов водорода.

Первая попытка интерпретации эффекта разделения орто-пара-модификаций водорода при низкотемпературной адсорбции содержится в работе Сендлера [11], который полагал, что $o\text{-H}_2$ адсорбируется преимущественно вследствие «заторможенности» его вращательного движения в адсорбате. Существенно, что Сендлер, а в дальнейшем Иттербик с сотр. [11, 12] рассматривали «заторможенность» как торможение вращения, полагая вследствие этого, что вращательная энергия $o\text{-H}_2$ при адсорбции падает, а для $n\text{-H}_2$ остается нулевой, т. е. такой же, как и в объемной фазе. Такое решение задачи о взаимодействии ротатора с полем поверхности ошибочно: при низких температурах разность между вращательными уровнями изотопов водорода много больше энергии теплового движения, и классическая механика неприменима.

В случае аппроксимации взаимодействия молекулы с поверхностью при помощи потенциала типа Морзе, исходя из экспериментальной величины $S_{no}^{D_2} = 1,9 \pm 0,1$, были теоретически [10] рассчитаны значения параметров D и y (определяющих минимальное значение и форму потенциала), равные $D = 2,5$ ккал и $y = 0,25$. Это позволило восстановить вращательно-колебательный спектр адсорбированных молекул, а затем вычислить температурные зависимости коэффициентов разделения на орто-пара-модификации для обоих стабильных изотопов и сравнить их с экспериментальными данными других авторов, полученными иными методами при более высоких температурах. Из таблицы видно, что экспериментальная и теоретическая температурные зависимости коэффициентов разделения дейтерия на орто-пара-модификации хорошо согласуются между собой; хорошо выполняется предсказанное теорией соотношение между коэффициентами разделения на орто-пара-модификации водорода и дейтерия при $20,4^\circ$ К. Противоречия между экспериментальными значениями $S_{on}^{H_2}$ не позволяют делать выводы о степени пригодности теории [10] для количественного описания температурной зависимости $S_{on}^{H_2}$. Экспериментальные результаты, относящиеся к 27 [9], 55 [4, 9] и отчасти к 77° К [5], получены на γ - Al_2O_3 с существенно неоднородной поверхностью хроматографическим методом при заведомо разных степенях заполнения, и в этом, вероятно, одна из главных причин противоречий. Поскольку пробы для хроматографирования H_2 и D_2 брали одинаковыми (по объему), значения $S_{no}^{D_2}$ относятся к заполнениям θ более близким (чем для $S_{on}^{H_2}$) к той области θ , где нет зависимости от заполнения. С этим, по-видимому, связано лучшее согласие теории с экспериментом для дейтерия. Наши экспериментальные данные по разделению орто-пара-модификаций и изотопов, сопоставленные на основе феноменологического уравнения, хорошо согласуются между собой, однако изотопные коэффициенты разделения, вычисленные по микроскопической теории [10] при значениях параметров потенциала типа Морзе $D = 2,5$ ккал, $y = 0,25$, найденных из эксперимента по разделению на орто-пара-модификации ($S_{no}^{D_2} = 1,9 \pm 0,1$), превосходят экспериментальные значения в среднем на 50%. Но если исходить из экспериментального результата изотопного разделения $S_{n-D_2/n-H_2}$, то теория [10] дает $S_{on}^{H_2} = 2,2$, $S_{no}^{D_2} = 1,7$. Последнее значение близко к экспериментальному результату $S_{no}^{D_2} = 1,9 \pm 0,1$. Обнаруженные расхождения отражают, по-видимому, как слабые стороны теории [10], так и ее чувствительность к погрешностям экспериментальных данных, которые использовались при расчетах.

Температурные зависимости коэффициентов разделения

Температура, °К	$S_{on}^{H_2}$		$S_{no}^{D_2}$	
	опыт	теория	опыт	теория
20,4 [7, 8]	$2,7 \pm 0,1$	2,6	$1,9 \pm 0,1$	1,9
27 [9]	4,3	1,9	1,5 *	1,5
55 [4]	1,6	1,23	1,29 *	1,11
	1,7 [9]			
77 [5]	$1,2 \pm 0,1$ [1]	1,12	1,1 *	1,04

* Пересчитаны по соотношению $S_{no}^{D_2} = \frac{S_{n-D_2/n-H_2}}{S_{o-D_2/n-H_2}}$.

Таким образом, эффекты разделения низкотемпературной адсорбции в ряду орто-пара- и изотопических модификаций водорода являются квантовомеханическими.

Л и т е р а т у р а

1. Y. L. Sandler. J. Phys. Chem., 58, 58 (1954).
2. C. M. Cunningham, H. L. Johnston. J. Amer. Chem. Soc., 80, 2377 (1958).
3. C. M. Cunningham, D. S. Chapin, H. L. Johnston. J. Amer. Chem. Soc., 80, 2382 (1958).
4. W. J. Haubach, D. White. J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 60, 97 (1963).
5. W. R. Moore, H. R. Ward. J. Amer. Chem. Soc., 80, 2909 (1958).
6. Б. Н. Зимоглад, Ю. П. Благой, Г. Г. Жунь. Ж. физ. химии, 40, 2871 (1966).
7. Ю. П. Благой, Б. Н. Зимоглад, Г. Г. Жунь. Ж. физ. химии, 41, 205 (1967).
8. Б. Н. Зимоглад, Ю. П. Благой, Г. Г. Жунь. Докл. АН СССР, 181, 630 (1968).
9. W. J. Haubach, C. M. Knobler, A. Katorski, D. White. J. Phys. Chem., 71, 1398 (1967).
10. D. White, E. N. Lassettre. J. Chem. Phys., 32, 72 (1960).
11. A. van Isterbeek, R. Hellemans, W. van Dael. Physica, 30, 324 (1964).
12. A. van Isterbeek, R. Hellemans, W. van Dael. Physica, 31, 709 (1965).

Д. П. Пошкус (Институт химии и химической технологии АН Литовской ССР, Вильнюс). В сообщениях В. Е. Кочурихина и Я. Д. Зельвенского (стр. 60), а также Ю. П. Благого, Б. Н. Зимоглады и Г. Г. Жунь (стр. 62) показано, что главной причиной различной адсорбируемости изотопных молекул водорода является квантово-статистический эффект. Однако этот эффект быстро убывает с ростом массы молекулы и увеличением температуры. Уже при адсорбции изотопных молекул метана этот эффект становится малым и не может объяснить опытных адсорбционных данных. Для еще более тяжелых молекул квантово-статистическим эффектом можно вообще пренебречь. Нами проводились расчеты изменений термодинамических характеристик адсорбции молекул CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 и C_6H_6 на графите при полном замещении атомов водорода на атомы дейтерия в этих молекулах, исходя из свойств этих изотопных молекул и решетки графита [1]. Расчеты показали, что главной причиной различной адсорбируемости изотопных молекул углеводородов на графите (а также и на других неспецифических адсорбентах) является различие потенциальных энергий Φ взаимодействия изотопных молекул с поверхностью главным образом из-за различия поляризуемостей этих молекул. Из полученных общих выражений также следует, что различие адсорбируемости одной и той же пары изотопных молекул при других равных условиях больше на том адсорбенте, на котором эти молекулы адсорбируются сильнее.

На рис. 1 приведены результаты расчетов относительных изменений констант Генри $(K_1^{\text{H}} - K_1^{\text{D}})/K_1^{\text{H}}$ для CH_4 , C_2H_6 , C_6H_6 и C_3H_8 при замещении атомов водорода дейтерием и соответствующие опытные значения для CH_4 [2]. Значения $(K_1^{\text{H}} - K_1^{\text{D}})/K_1^{\text{H}}$ быстро убывают с ростом температуры, а при данной температуре располагаются в следующей последовательности: CH_4 , C_2H_6 , C_6H_6 , C_3H_8 . Для метана опытные данные близки к рассчитанным. Для остальных молекул пока нет опытных данных.

На рис. 2 приведены результаты расчетов изменений изостерических теплот адсорбции $(q_{\text{st}}^{\text{H}} - q_{\text{st}}^{\text{D}})$ для этих же молекул при замещении атомов водорода атомами дейтерия и соответствующее опытное значение для CH_4 [2]. Значения $q_{\text{st}}^{\text{H}} - q_{\text{st}}^{\text{D}}$ располагаются в той же последовательности, как

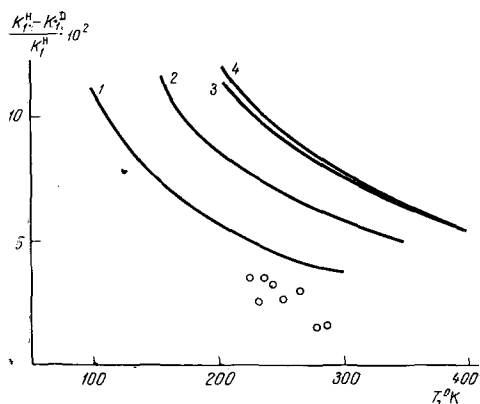


Рис. 1. Зависимость относительных величин разностей констант Генри K_1 от температуры для $\text{CH}_4 - \text{CD}_4$ (1), $\text{C}_2\text{H}_6 - \text{C}_2\text{D}_6$ (2), $\text{C}_6\text{H}_6 - \text{C}_6\text{D}_6$ (3), $\text{C}_3\text{H}_8 - \text{C}_3\text{D}_8$ (4).
Кривые — расчет, точки — эксперимент

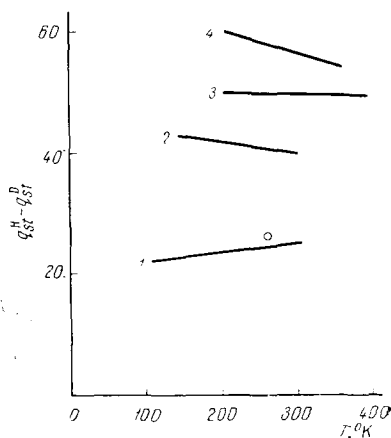


Рис. 2. Зависимость разностей изостерических теплот адсорбции q_{st} от температуры для $\text{CH}_4 - \text{CD}_4$ (1), $\text{C}_2\text{H}_6 - \text{C}_2\text{D}_6$ (2), $\text{C}_6\text{H}_6 - \text{C}_6\text{D}_6$ (3), $\text{C}_3\text{H}_8 - \text{C}_3\text{D}_8$ (4).
Кривые — расчет, точки — эксперимент

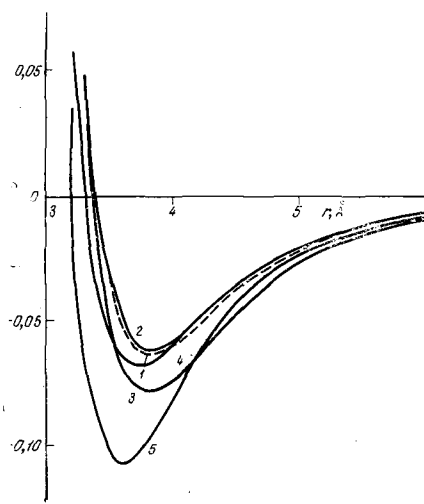


Рис. 3. Потенциальные кривые вандерваальсовых взаимодействий двух валентно не связанных атомов углерода, входящих в разные молекулярные системы

и значения $(K_1^H - K_1^D)/K_1^H$, и опытное значение для CH_4 близко к рассчитанному. Расчеты также показали, что энтропия и теплоемкость адсорбции этих молекул на графите практически не изменяются при замещении атомов водорода атомами дейтерия.

А. И. Китайгородский и К. В. Мирская (стр. 55) получили эмпирические потенциальные функции для вандерваальсового взаимодействия атомов углерода и водорода одной молекулы с атомами углерода и водорода другой. Аналогичные функции были получены другими авторами для атомов углерода и водорода, входящих в другие молекулы. На рис. 3 сопоставлены потенциальные кривые вандерваальсового взаимодействия двух атомов углерода. Кривая 1 получена нами [3] для взаимодействия атома углерода молекулы углеводорода и атома углерода решетки графита при использовании опытных данных по адсорбции метана, этана и пропана; кривая 2 получена Кроуэлом [4] для взаимодействия двух атомов углерода, входящих в разные базисные плоскости графита исходя из его физических свойств; кривая 3 принята Борисовой и Волькенштейном [5] при расчетах энергии взаимодействия двух молекул метана в газе; кривая 4 получена Китайгородским и Мирской [6] для взаимодействия атомов углерода двух молекул углеводородов на основании свойств их кристаллов, а кривая 5 получена Эйби, Джерниген и Флори [7] для взаимодействия двух валентно несвязанных атомов углерода внутри молекулы

углеводорода на основании опытных данных по внутримолекулярным взаимодействиям в низших *n*-алканах. Кривые 1—4 близки друг к другу и только кривая 5 значительно отличается. Однако кривая 5 наименее точна, так как определению потенциальной функции из опытных данных по внутримолекулярным взаимодействиям мешает неопределенность формы и неточность величины потенциального барьера для внутреннего вращения звеньев CH_2 вокруг связи $\text{C}-\text{C}$. Все более надежные потенциальные функции вандерваальсового взаимодействия двух атомов углерода близки друг к другу.

Наблюдаемое на рис. 3 небольшое различие потенциальных кривых 1—4 может быть вызвано не только погрешностью их определения, но и физическими причинами. Поляризуемость α атома зависит от того, в какую молекулярную систему он входит. Так как α атома имеет непосредственное влияние на его межмолекулярное взаимодействие, то потенциальные функции взаимодействия одних и тех же атомов в разных молекулярных системах должны несколько отличаться.

Близость потенциальных функций вандерваальсового взаимодействия атомов, входящих в разные молекулярные системы, делает определение этих функций особо интересным, так как потенциальные функции, полученные при решении какой-либо одной из проблем межмолекулярного взаимодействия, например адсорбции, могут быть использованы для решения других аналогичных проблем, например при расчетах вириальных коэффициентов реальных газов, свойств молекулярных кристаллов, конформацией сложных молекул и т. п.

Л и т е р а т у р а

1. А. В. Руселев, Д. П. Пошкус. Ж. физ. химии, 43, 285 (1969).
2. G. Constabaris, J. R. Sams, G. D. Halsey. J. Phys. Chem., 65, 367 (1961).
3. Д. П. Пошкус, А. Я. Афреймович. Ж. физ. химии, 42, 1201 (1968).
4. A. D. Crowell. J. Chem. Phys., 29, 446 (1958).
5. Н. П. Борисова, М. В. Волькенштейн. Ж. структ. химии, 2, 346 (1961).
6. А. И. Китайгородский, А. В. Мирская. Кристаллография, 6, 507 (1961); 9, 174 (1964).
7. A. Abe, R. L. Jernigan, P. J. Flory. J. Amer. Chem. Soc., 88, 631 (1966).

В. А. Бакаев (Институт физической химии АН СССР, Москва). Вычисления, проведенные к настоящему времени [1], показывают, что потенциальная энергия молекулы в полости цеолита, обычно называемая адсорбционным потенциалом, в значительной степени определяется распределением электростатического потенциала в пустой полости цеолита. В теории адсорбции нас интересует электростатический потенциал ϕ в тех точках полости цеолита, где плотность электрического заряда равна нулю, т. е. справедливо уравнение Лапласа $\Delta\phi = 0$. Для описания поля потенциала в полости цеолита воспользуемся тем же приемом, который применяют в теории кристаллического поля [2].

Поместим начало координат в центр рассматриваемой полости цеолита (большой или малой) и разложим потенциал ϕ в ряд по сферическим функциям вблизи начала координат. Такое разложение, особенно если его провести вблизи центра малой полости цеолита типа А, по существу не отличается от разложения потенциала по мультипольным моментам, которое мы уже применяли для содалитовых структурных единиц [3]. Разница заключается лишь в том, что в первом случае [3] мы разлагали потенциал по степеням r_i/R_0 , а сейчас должны разлагать по R_0/r_i и, кроме того, суммирование по i распространяется на весь кристалл, а не огра-

ничивается одной содалитной единицей, как в [3]. Здесь r_i и R_0 — расстояния от начала координат соответственно до i -го атома цеолита и до точки, в которой ищется потенциал. Каждый член ряда автоматически удовлетворяет уравнению Лапласа, а условия инвариантности Φ относительно всех преобразований симметрии обращают в нуль многие члены ряда [2, 3]. Для кубической симметрии относительно начала координат подобно [3] получаем

$$\Phi = \Phi_0 + r^4 [C_{40}P_{40}(\cos \theta) + C_{44}P_{44}(\cos \theta) \cos 4\Phi] + + r^6 [C_{60}P_{60}(\cos \theta) + C_{64}P_{64}(\cos \theta) \cos 4\Phi] + \dots, \quad (1)$$

где Φ_0 — потенциал в начале координат; r, θ, Φ — сферические координаты точки, в которой ищется потенциал; $P_{em}(\cos \theta)$ — присоединенные функции Лежандра. Коэффициенты C_{em} могут быть выражены в виде быстро сходящихся решеточных сумм, откуда следует [2], что $C_{40} = 168 C_{44}$; $C_{60} = -360 C_{64}$ и т. д. Таким образом, если разложение до члена r^6 включительно достаточно для представления потенциала в интересующей нас области вокруг начала координат, то для нахождения коэффициентов C_{em} необходимо вычислить потенциал в начале координат (Φ_0) и еще в двух точках и затем из трех уравнений найти неизвестные коэффициенты. Вопрос о том, сколько членов ряда (1) необходимо вычислить для представления потенциала в интересующих нас точках, может быть решен сравнением вычисления потенциала по формуле (1) и прямым методом; при этом мы рассматриваем формулу (1) как интерполяционную формулу для описания поля электростатического потенциала в полости цеолита.

Способ вычисления электростатического потенциала для цеолитов, построенных из симметричных содалитных единиц, был предложен нами в работе [3]. Потенциал выражается в виде суммы трех членов $\Phi^{(1)} + \Phi^{(2)} + \Phi^{(3)}$, где $\Phi^{(1)}$ — потенциал в данной точке внутри полости цеолита такой структуры, в которой все содалитные единицы цеолита (кубооктаэдры) заменяются их полными зарядами, помещенными в центре кубооктаэдра. Величина этого члена не зависит ни от степени ионности цеолита, ни от распределения электронной плотности в содалитных единицах. Введение этого члена устраняет трудности вычисления, связанные с медленной сходимостью решеточной суммы, сокращая объем вычислений в 10—20 раз.

Член $\Phi^{(3)}$ дает поправку, на которую потенциал удаленной содалитной структурной единицы отличается от потенциала точечного заряда, сосредоточенного в ее центре, и является потенциалом от решетки, в узлах которой расположены мультиполи высокого порядка. Для его вычисления в [3] даются приближенные формулы, предполагающие, что каждому атому цеолита можно приписать некоторый эффективный заряд.

Наконец, член $\Phi^{(2)}$ вычисляется прямым суммированием по всем атомам ближайшей содалитной структурной единицы, в центр которой помещен точечный заряд, равный по величине и обратный по знаку полному заряду содалитной структурной единицы. Величина члена $\Phi^{(2)}$, как и $\Phi^{(3)}$, зависит от распределения электронной плотности в содалитной структурной единице.

Как указывалось в работе [3], чем ближе к центру полости расположена точка, в которой ищется потенциал, тем больше абсолютная величина $\Phi^{(1)}$ по сравнению с $\Phi^{(2)} + \Phi^{(3)}$. Таким образом, наибольший вклад в электростатический потенциал внутри полости цеолита дает член, который вычисляется без каких-либо предположений о степени ионности цеолита. Это приводит к тому, что вычисления электростатического потенциала, в которых цеолит представляется, например, идеальным ионным кристаллом, должны быть достаточно надежными несмотря на это

грубое предположение (при этом структура цеолита, включая расположение катионов в элементарной ячейке, должна быть, разумеется, известной). Кроме этого следует отметить, что производные электростатического потенциала значительно больше зависят от степени ионности цеолита, чем сам потенциал.

Л и т е р а т у р а

1. П. Бройер, А. А. Лопаткин. Настоящий сборник, стр. 23.
2. J. Kanamori, T. Moriya, K. Motizuki, T. Nagamia. J. Phys. Soc. Japan, 10, 93 (1955).
3. В. А. Бакаев, М. М. Дубинин. Изв. АН СССР, Серия хим., 1967, 2156.

В. Ф. Киселев (Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, физический факультет). В последние годы в печати появилось свыше сотни расчетных работ А. В. Киселева с сотрудниками, объединенных под общим заголовком «Молекулярная теория адсорбции». Согласно обзорной работе¹, создателями этой теории в основном являются А. В. Киселев и Д. П. Пошкус. Фактически же в 30-х годах, после решения задачи об энергии молекулы водорода, появились работы Р. Баррера, Ф. Ленеля и В. Орра по расчету дисперсионных сил. В 40-х годах путем известных статистических методов Т. Хилл вычислил термодинамические параметры адсорбционной системы. Сравнив методы, применяемые в старых работах и в так называемой молекулярной теории 60-х годов, легко убедиться, что они те же, усовершенствованы лишь приемы вычислительного порядка.

Несмотря на грубые нарушения всех допущений, лежащих в основе теории и ее расчетных формул, мы неизменно наблюдаем в молекулярной теории одинаково хорошее совпадение теории с экспериментом как для простейших молекул инертного газа, так и для многоатомных молекул (октан) и даже бензола (сопряженная система), где все предпосылки теории не выполняются наиболее ярко. В чем же дело? Да в том, что энергия адсорбции крайне нечувствительна к форме потенциала Леннарда-Джонса ($-C/r^m + B/r^n$) или Бакингема. При изменении m в пределах от 4 до 14 и n от 8 до ∞ данные теории одинаково хорошо согласуются с экспериментом, что служит лучшим доказательством эмпирического характера метода.

Каковы же задачи теории? По мнению А. В. Киселева и Д. П. Пошкуса, эти задачи сводятся: 1) к вычислению практически важных величин энергии адсорбции и 2) к выяснению природы межмолекулярных сил. Вторая задача, вероятно, невыполнима. Путем сравнения многоконстантной эмпирической формулы с экспериментом, очевидно, нельзя сделать вывод о природе явлений, лежащих в основе теории, например определить закон изменения сил с расстоянием или аддитивность сил.

Рассчитанные (из нечувствительной функции) энергии сопоставляются этими авторами с экспериментальными величинами, так же слабо зависящими от природы твердого тела. Например, рассчитанные теплоты адсорбции аргона на графите и ионном кристалле KCl равны 2,410 (с точностью до 3-го знака) и 2,1 ккал/моль соответственно, экспериментальные же значения этих величин при адсорбции на графите, Al_2O_3 , SiO_2 и KCl равны $2,1 \pm 0,2$ ккал/моль, т. е. практически совпадают. Какая же ценность в этом сопоставлении? Познавательная ценность этих расчетов

¹ Ж. физ. химии, 41, 2476 (1967).

весьма мала, поэтому после работ 30-х годов такие расчеты долгое время практически не проводились. Совершенно непонятно возрождение этих расчетов в исследованиях А. Д. Кроуэла, Г. Д. Хелси, Д. П. Пошкуса и др. За эти 30 лет родилась и выросла квантовая химия, которая осталась за границами этой теории!

Приложение любого теоретического метода (к конкретной системе — в первую очередь) требует анализа границ применимости этого метода. Последнее полностью отсутствует в критикуемой мной молекулярной теории А. В. Киселева с сотрудниками. Вместо анализа применимости авторы постулируют определенные положения, которые ничем не обосновываются, а часто и просто противоречат опытным данным. Так, например, много лет А. В. Киселевым, С. П. Ждановым и Л. Т. Журавлевым развивалась концепция об абсолютных свойствах единицы поверхности кремнезема, не зависящих от размеров частиц. Эта точка зрения противоречит термодинамике малых частиц и электронной теории твердого тела. Наши эксперименты и последующие работы И. В. Бакырджиева полностью опровергли эту концепцию.

Та же тенденция имеет место и в критикуемой мной теории. Рассчитываются физико-химические константы; они хорошо согласуются с экспериментом. Может сложиться впечатление, что теория создана и она предсказывает эксперимент. Я считаю это ошибочным. Эмпирическая формальная теория может более или менее удачно предсказать числа, но в принципе она не может предсказать новые эффекты в адсорбции, что самое главное. Для расчета потенциала используется теория Лондона, неверная на малых расстояниях. То же наблюдается и в статистических расчетах. К мономолекулярной адсорбции применяются формулы газового приближения. Ряд сотрудников А. В. Киселева предпочитает убеждать в правильности теории многочисленными фактами совпадения величин (полученных из эмпирической теории) с экспериментом, что само по себе должно насторожить исследователей. Но никто не привел обоснования применимости уравнений, не показал, что вириальные разложения в данном случае неприменимы, что нарушается большая часть допущений, лежащих в основе решеточных моделей.

Практическая ценность молекулярной теории невелика ввиду громоздкости ее эмпирических формул и, что особо важно, необходимости учета разных допущений и приближений на различных стадиях заполнения поверхности. Для практических целей я вижу единственный путь — создание феноменологической теории, которая часть параметров берет из опытов. Для пористых тел, на мой взгляд, больших успехов достигла в этом направлении теория объемного заполнения пор, развитая Б. П. Берингом, М. М. Дубининым и В. В. Серпинским. В этой теории заранее постулируется необходимость некоторой, небольшой по объему, эмпирической информации, которая обрабатывается далее методами строгой термодинамики. Если авторам удастся развить эту теорию для плоской поверхности, это будет большим прогрессом в теории.

Я не безнадежно смотрю на возможности строгих теоретических подходов к рассмотрению проблемы адсорбции, а выступаю только против таких теорий, которые я считаю бесперспективными. Я с удовольствием констатирую, что существуют и другие точки зрения на теорию адсорбции. Мне очень нравятся идеи теоретического описания граничных слоев в работах А. И. Русанова, Ф. М. Куни и Г. А. Мартынова с учетом корреляционных эффектов. Это большой успех. Я с оптимизмом отношусь к расчетам методом МО, выполненным Я. Я. Коутецки и его учениками. Будем надеяться, что для наиболее простых моделей удастся качественно охарактеризовать энергетический спектр поверхности. Это более важная задача, чем эмпирическое вычисление абсолютных чисел.

Х.-Ю. Шпангенберг (Центральный институт физической химии Германской академии наук, Берлин). Проведенные нами работы были посвящены проблеме расчета энергии адсорбции *n*-алканов на цеолитах типа 5А. При этом были учтены дисперсионный и поляризационный вклады во взаимодействие всех ионов в полости цеолита с насыщенными молекулами *n*-алканов. Для расчета молекула углеводорода рассматривалась как сумма CH_2 -групп, которые в первом приближении считались самостоятельными единицами. В качестве адсорбентов были выбраны Са-цеолиты типа А, так как у них (в отличие от чистых Na-цеолитов) катионы четко локализованы и их координаты известны. В проведенных расчетах были учтены все Ca^{2+} -, Na^{+} - и O^{2-} -ионы стенки полости (72 аниона и 8 катионов).

Были рассчитаны значения потенциалов вдоль осей симметрии полости цеолита; места абсолютного минимума энергии находятся на диагоналях полостей вблизи ионов кальция, другие минимумы — вблизи ионов натрия. Ход изменения потенциала показывает, что существуют различные центры адсорбции, и что именно окна крупных полостей представляют собой потенциальные барьеры, препятствующие переходам молекул из одной полости в другую. Расстояние между энергетически выгодными центрами адсорбции больше, чем расстояние между соседними атомами углерода в молекулах *n*-алканов.

Для реальной молекулы *n*-алкана нужно учитывать, что при температурах больше 0°K существуют различные конформации, и что в полости цеолита растянутая форма (все атомы углерода в одной плоскости) не является энергетически самой выгодной. Для одной молекулы додекана в полости была найдена конформация, получаемая из соображений симметрии для одного из положений с низшей энергией. Для этой конформации в результате вращения вокруг $\text{C}-\text{C}$ -связи CH_2 -группы находятся в наиболее близких положениях к центрам адсорбции. Для *n*-алканов с меньшим числом атомов углерода были выбраны отдельные части этой конформации, для которых энергия является минимальной при данных условиях.

Для того, чтобы было возможно сравнение рассчитанных энергий с измеренными теплотами сорбции, нужно было исследовать зависимость вычисленных величин от температуры. При этом была аппроксимирована с помощью функции Морзе негармоническая потенциальная функция систем « CH_2 -группы—стенки цеолита» и на основании полученных уровней энергии рассчитана статистическо-термодинамическим способом термодинамическая энергия адсорбции. Таким путем было проведено сравнение с измеренными теплотами адсорбции, которое привело к вполне удовлетворительным результатам.

А. В. Иогансен (Государственный институт азотной промышленности, Москва). Расчеты энергий направленных взаимодействий молекул, в том числе теплот специфической адсорбции на полярных группах поверхности [1, 2], полуэмпирические. Чем фундаментальнее и проще по смыслу параметры теории, тем обычно сложнее расчет. Для ряда практических задач, напротив, целесообразно усложнить параметры, но зато ликвидировать трудности вычислений. На таком пути, например, с помощью констант Гаммета — Тафта достигнуты успехи в расчетах свободных энергий и скоростей реакций органических соединений [3].

Нам удалось выявить простую параметрическую закономерность в энергиях водородных связей [4, 5]. Энтальпия образования водородной связи (АН)...В

$$\Delta H_{ij} = \Delta H_{11} P_i E_j, \quad (1)$$

выражается произведением двух независимых множителей — электроноакцепторного фактора P_i i -й кислоты, обозначаемой здесь и далее через АН, и электронодонорного фактора E_j j -го основания. В этом выражении ΔH_{11} — энтальпия стандартного Н-комплекса (комплекс фенол — диэтиловый эфир в CCl_4), равная $-5,4$ ккал/моль. Для этого комплекса по условию $P_1 = E_1 = 1$. Каждый из факторов P_i и E_j выделяет из взаимодействия двух молекул i, j функциональное свойство только одного партнера и количественно характеризует его в относительных единицах. Это означает, в частности, что стерические препятствия Н-связи обычно имеют не энергетический, а энтропийный характер.

Анализ подробных исследований теплот адсорбции на кремнеземах [2] показывает, что правило (1) удовлетворительно выполняется и для водородных связей при адсорбции. Оценив по величине энергии специфического взаимодействия с одним адсорбатом (эфиром) электроноакцепторный фактор силанольной группы, равный 0,95, легко вычислить по (1) энергии всех Н-связей $\text{SiOH} \cdots \text{B}_j$ с теми адсорбатами, для которых определены E_j -факторы в растворах. Предсказанные так энергии водородных связей ($-\Delta H$) групп Si с разнообразными молекулами, указанные в таблице, согласуются с их экспериментальными оценками по разности теплот адсорбции ΔQ (в ккал/моль). Это подтверждает, что каждая молекула адсорбата связывается с одной группой SiOH, причем образующаяся связь аналогична Н-связям «свободных» молекул в растворах.

Специфика поверхности определенно проявляется лишь при адсорбции пиридина (см. таблицу). Меньшую, чем ожидаемая, величину ΔQ можно приписать уменьшению неспецифического взаимодействия в случае лишенной свободы ориентации молекул пиридина в Н-комплексе $\text{OH} \cdots \text{NC}_5\text{H}_5$. Избыток ΔQ этилацетата, если он реален, указывает на слабое взаимодействие эфирного кислорода с группой SiOH, поскольку (1) предсказывает энергию одной Н-связи с карбонильным кислородом. Таким образом, при помощи правила (1) удается выявить специфику водородных связей с различными активными группами поверхностей адсорбентов.

Образование Н-связи чрезвычайно усиливает полосы ν в ИК-спектре кислоты АН. Это условие просто и единообразно зависит от энергии Н-связи [4, 6, 7]. Для разных кислот и оснований во всем известном интервале энергий Н-связей соблюдается единая пропорциональность

$$-\Delta H = \text{const} \cdot \Delta \Gamma^{1/2} \equiv \text{const} (\Gamma^{1/2} - \Gamma_0^{1/2}), \quad (2)$$

где $\Delta \Gamma$ — приращение молярной интенсивности полосы ν , Γ относится к Н-комплексу, а Γ_0 — к свободной кислоте АН. По уравнению (2) правило (1) с теми же значениями P_i и E_j имеет силу и для величин $\Delta \Gamma^{1/2}$, а последние пропорциональны межмолекулярному «переносу заряда» при колебании ν (АН) [4, 8]. Следовательно, факторы P и E одновременно выражают как энергетические, так и (локальные) электроноакцепторную и электронодонорную способности партнеров Н-комплекса. Это свидетельствует о единой донорно-акцепторной, а не электростатической, природе всех водородных связей, независимо от их энергий и рода партнеров, будь то бензол, вода, амин и т. п. Огромные величины $\Delta \Gamma^{1/2}$ (соответствующий им эффективный заряд атома водорода для сильных Н-связей превышает заряд протона) нельзя объяснить электростатической поляризацией. Поэтому подтверждаемая опытом пропорциональная зависимость между ΔH и $\Delta \Gamma^{1/2}$ несовместима с электростатическими моделями. Уравнение (2) исключает возможность вклада электростатических сил в энергию водородных связей.

Выполнение правила (1) говорит о локальности водородных связей. Величины P и E характеризуют лишь активные центры взаимодействующих молекул. Поэтому значения P и E и соответственно энергии Н-свя-

зей не коррелируются с «глобальными» молекулярными свойствами — дипольными моментами, поляризуемостями, потенциалами ионизации и т. п., и поиски таких корреляций кажутся бесперспективными. Интереснее искать связь между факторами E и энергиями специфических взаимодействий тех же молекул с другими (апротонными) электроноакцепторными центрами.

Значения E_j , ΔH и ΔQ при адсорбции различных адсорбатов на поверхности кремнезема

Адсорбат	E_j^*	ΔH по (1) (теория **)	ΔQ (опыт из [2])
Диэтиловый эфир	1,00	(6,2)	6,2
Бензол	0,25	2,3	1,9
Фуран	0,30	2,5	2,2
Нитрометан	0,50	3,5	2,7
Ацетонитрил	0,73	4,7	4,5
Этилацетат	0,83	5,3	6,0
Ацетон	0,93	5,8	6,2
Диоксан	0,93	5,8	5,6
Тетрагидрофуран	1,05	6,4	6,7
Пиридин	1,3	7,7	5,4
Триэтиламин	1,7	9,7	8,5

* Определено для H-комплексов в CCl_4 .

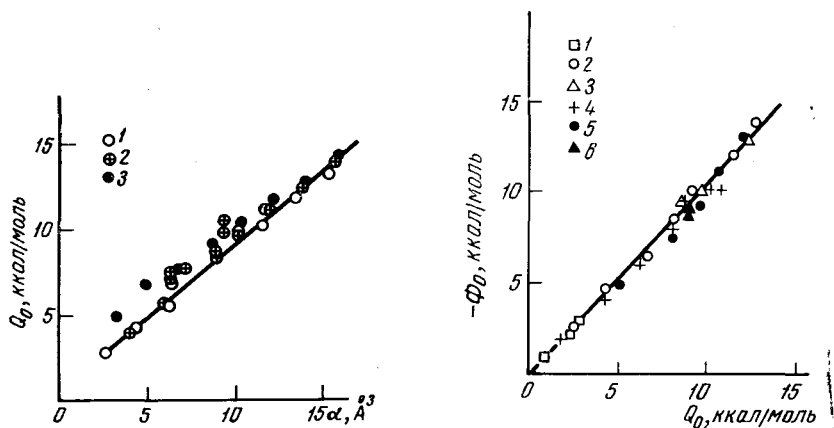
** Для расчета значения E_j увеличены на 0,20; эта поправка найдена по $\Delta\Gamma^{1/2}$ (газ — раствор в CCl_4) для полосы $\nu(OH)$ фенола. Фактор R для поверхностной группы $SiOH$ принят равным 0,95. Этот множитель найден из $\Delta Q = 6,2$ ккал/моль для диэтилового эфира.

Л и т е р а т у р а

1. Я. Коутецки, П. Гозманн, Й. Палдус, Р. Полак, Й. Чижек. Настоящий сборник, стр. 36.
2. А. В. Киселев, В. И. Лыгин. Настоящий сборник, стр. 132.
3. В. В. Пальм. Основы количественной теории органических реакций. Л., «Химия», 1967.
4. А. В. Иогансен. Докл. АН СССР, 164, 610 (1965).
5. А. В. Иогансен, Г. А. Курьчи, О. В. Левина. Ж. физ. химии, 43, 2915 (1969).
6. А. В. Иогансен, Б. В. Рассадин. Ж. прикл. спектр. 6, 492 (1967).
7. Б. В. Рассадин, А. В. Иогансен. Ж. прикл. спектр., 6, 801 (1967).
8. H. Tsubomura. J. Chem. Phys., 24, 927 (1956).

Н. Н. Авгуль (Институт физической химии АН СССР, Москва). Для развития молекулярной теории адсорбции (см. [1]) необходимы надежные экспериментальные данные по адсорбции на однородном неспецифическом адсорбенте [2]. Таким адсорбентом является графитированная термическая сажа. Многочисленные экспериментальные данные показывают, что все исследованные вещества, относящиеся к группам A , B и D , по классификации А. В. Киселева [3], неполярные и полярные, адсорбируются на графитированной саже неспецифически.

На рис. 1 приведена зависимость теплот адсорбции ряда веществ на графитированной саже при малых заполнениях поверхности от поляризуемости α [4, 5]. Из рисунка видно, что величины теплот адсорбции всех



Р и с. 1. Зависимость теплоты адсорбции Q_0 на графитированной саже от поляризуемости адсорбата α

1 — молекулы группы А (*n*-алканы); 2 — различные молекулы группы В; 3 — молекулы группы D (*n*-спирты)

Р и с. 2. Зависимость вычисленных величин потенциальной энергии молекул на графите — Φ_0 от измеренных величин теплот адсорбции на графитированных термических сажах Q_0 при малых заполнениях

1 — благородные газы; 2 — *n*-алканы; 3 — изоалканы; 4 — различные молекулы группы В; 5 — *n*-спирты, 6 — изоалканы

веществ группируются около прямой линии, полученной для *n*-алканов. Теплоты адсорбции молекул группы В, в том числе имеющих большой дипольный момент (CH_3NO_2 , $\mu = 3,2 D$), и даже молекул группы D, способных к образованию взаимных водородных связей, близки к теплотам адсорбции *n*-алканов, неспособных к специфическому взаимодействию (молекула группы А). Если учесть еще, что начальные теплоты адсорбции молекул группы В и особенно D при относительно низких температурах опыта чувствительны к остаточной неоднородности поверхности сажи и что теплоты адсорбции молекул группы D несколько завышены за счет их ассоциации, то из рис. 1 также видна несущественная роль эффекта зеркального притяжения диполей, на возможность больших значений которого указывалось в [5, 6].

Кроме того, из рис. 1 видна аддитивность экспериментальных величин теплот адсорбции, так как сама поляризуемость является аддитивной величиной. При сопоставлении теоретически вычисленных величин потенциальной энергии, обычно относящихся к температуре абсолютного нуля, с экспериментальными величинами теплот адсорбции следует обратить внимание на зависимость теплоты адсорбции от температуры. Газо-хроматографические исследования теплот адсорбции бензола на графитированной термической саже при повышенных температурах показали [7], что теплота адсорбции несильно зависит от температуры. К таким же выводам приводят прямые калориметрические измерения теплоемкости адсорбционных систем [8]. Таким образом, экспериментальные величины теплот адсорбции Q при малых заполнениях достаточно однородных поверхностей удовлетворительно выражают величины потенциальной энергии адсорбции — Φ .

На рис. 2 сопоставлены экспериментальные величины Q_0 многих сложных веществ на графитированной саже с рассчитанными в [9] величинами — Φ_0 по приближенному уравнению

$$\Phi = -C_{ij1} \sum r^{-6} - C_{ij2} \sum r^{-3} - A_{ij} \sum r^{-6} + B \sum e^{-r/\rho},$$

где первые два члена представляют вклады дисперсионного взаимодействия, третий член — вклад индукционного взаимодействия (для квадрупольных и дипольных молекул) и последний член — вклад отталкивания. Вычисленные величины — Φ_0 для молекул групп *A*, *B* и *D* с учетом их ориентации изменяется симбатно с экспериментальными величинами Q_0 и группируются около линии для *n*-алканов, расположенной примерно под углом 45° , т. е. в этом случае — $\Phi_0 = Q_0$.

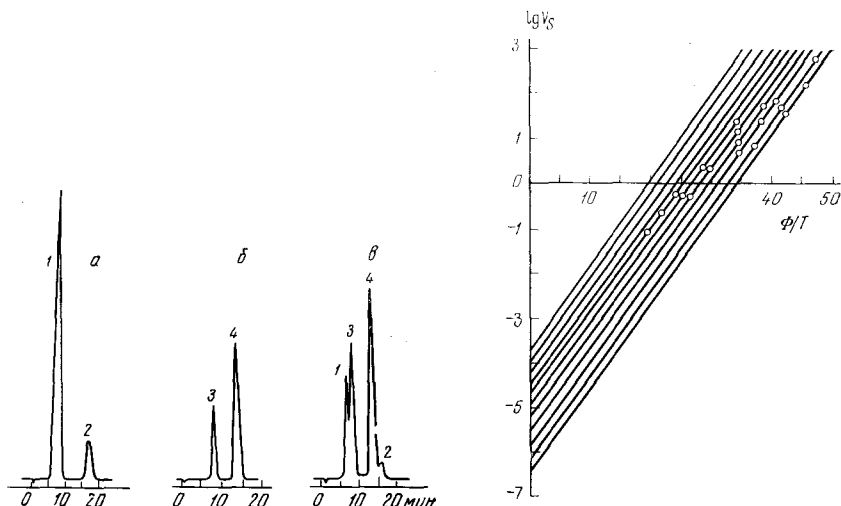
Таким образом, рассчитанные на основании физических свойств адсорбата и адсорбента (без каких-либо констант, взятых из адсорбционных опытов) величины потенциальной энергии взаимодействия правильно отражают экспериментальные теплоты адсорбции сложных молекул на неспецифическом адсорбенте и подтверждают аддитивность теплот по звеньям с учетом ориентации относительно поверхности. Подробно эти вопросы рассмотрены в [10]

Л и т е р а т у р а

1. Д. П. Пошкус. Настоящий сборник, стр. 9.
2. А. В. Киселев, Ж. физ. химии, 41, 2470 (1967).
3. А. В. Киселев, Я. И. Яшин. Газо-адсорбционная хроматография. М., «Наука», 1967.
4. A. V. Kiselev. Discuss. Faraday Soc., 40, 228 (1965).
5. R. M. Barrer. Discuss. Faraday Soc., 40, 231 (1965).
6. D. H. Everett. Discuss. Faraday Soc., 40, 221 (1965).
7. L. D. Beljakova, N. V. Kovaleva, A. V. Kiselev. Bull. Soc. chim. France, N 1, 285 (1967).
8. G. I. Berezin, A. V. Kiselev. J. Colloid Interface Sci., 22, 161 (1966).
9. Н. Н. Авгуль, А. А. Исирикан, А. В. Киселев, И. А. Лыгина, Д. П. Пошкус. Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1314; Н. Н. Авгуль, А. В. Киселев, И. А. Лыгина. Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 1395, 1404.
10. N. N. Avgul, A. V. Kiselev. Сб. «Chemistry and Physics of Carbon», ed. P. L. Walker, vol. 6, N. Y., M. Dekker, 1970, p. 1.

К. Д. Щербак ова (Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет). Графитированная термическая сажа обладает достаточно однородной, а также термически и химически стойкой, хорошо адсорбирующей поверхностью и принадлежит к I типу адсорбентов, т. е. неспецифических [1]. Адсорбционные свойства таких саж почти полностью определяются свойствами системы адсорбат — базисная грань графита. Большая однородность этих саж позволяет получить при высоких температурах и малых заполнениях достаточно симметричные хроматографические пики, что свидетельствует о том, что при этих условиях справедлива изотерма распределения Генри. Теплоты адсорбции при малых заполнениях отражают энергию неспецифического взаимодействия адсорбат — адсорбент. Для симметричных пиков их особенно легко определить по зависимости удерживаемых объемов от температуры. Поэтому нахождение общей связи абсолютных величин удерживаемых объемов (констант Генри, отнесенных к единице поверхности) и полученных из них теплот адсорбции при малых заполнениях Q_0 со структурными характеристиками молекул адсорбата весьма полезно для суждения об энергии взаимодействия сложных молекул с адсорбентом и термодинамических характеристиках адсорбции, являющихся объектами молекулярно-статистических расчетов.

Неспецифическое, в основном дисперсионное, взаимодействие с адсорбентом молекул, адсорбирующихся на поверхности графитированной сажи, определяется в основном расстоянием между поверхностью адсорбен-



Р и с. 1. Хроматограммы, полученные на термической графитированной саже «Стирлинг-МТ» при 100°C для 1,4-диметилциклогексана (а) и 1,3-диметилциклогексана (б) и смеси изомеров 1,3-диметилциклогексана и 1,4-диметилциклогексана (в) [4]

1—4 — номера пиков

Р и с. 2. Зависимость $\lg V_s$ от Φ/T

Линии — расчет, точки — эксперимент

та и силовыми центрами звеньев адсорбированной молекулы, а также общей поляризуемостью этих звеньев. Поэтому при хроматографии молекул разной геометрической и электронной структуры энергия взаимодействия практически не зависит от локального распределения электронной плотности в отдельных связях или звеньях молекул адсорбата, но очень сильно зависит от геометрии этих молекул. При адсорбции на графитированной саже основную роль играет структура разделяемых молекул, что позволяет применить ее для разделения структурных и пространственных изомеров с близкими температурами кипения. На рис. 1 приведены хроматограммы, иллюстрирующие разделения *цис*- и *транс*-изомеров 1,4-диметилциклогексана и 1,3-диметилциклогексана, полученные в работе [2]. В случае 1,4-диметилциклогексана (а) первый пик принадлежит *цис*-изомеру, а второй *транс*-изомеру. На хроматограмме 1,3-диметилциклогексана (б) первый пик принадлежит *транс*-изомеру, второй — *цис*-изомеру. Такой порядок выхода целиком определяется геометрией этих молекул. *цис*-Изомер 1,4-диметилциклогексана контактирует с поверхностью графитированной сажи тремя звеньями, а *транс*-изомер — четырьмя. В случае 1,3-диметилциклогексана *транс*-изомер располагается четырьмя звеньями в непосредственной близости от поверхности графитированной сажи, а *цис*-изомер — пятью, что и является причиной того, что для 1,3-диметилциклогексана *транс*-изомер выходит первым, а *цис*- — вторым.

Абсолютные удерживаемые объемы этих соединений на графитированной саже изменяются от 7 до 20 мл/м^2 при 100°C , в то время как температуры их кипения для *цис*-1,4-диметилциклогексана и *транс*-1,3-диметилциклогексана одинаковы и равны 124°C , а для *цис*-1,3-диметилциклогексана и *транс*-1,4-диметилциклогексана соответственно 120 и 119°C . Смесь этих четырех изомеров разделилась на графитированной саже (в) в соответствии с их разной энергией дисперсионного взаимодействия, определяемого геометрией этих молекул.

Особенно характерно поведение на графитированной саже терпенов, сильно различающихся по геометрической структуре. Наличие функциональных групп в этих молекулах не сказывается на порядке их выхода из хроматографической колонки и на энергии взаимодействия. Сильнее удерживаются молекулы преимущественно плоские, т. е. способные к наиболее выгодному расположению на базисной грани графита, когда расстояния наибольшего числа силовых центров до плоской поверхности адсорбента минимальны. Поэтому слабее удерживаются бициклические терпены; сказывается даже влияние размера их колец на удерживаемый объем. Моноциклические терпены удерживаются сильнее бициклических. Сильнее всех должны удерживаться алифатические терпены. Молекулы, близкие по своей геометрии, имеют одинаковые теплоты адсорбции и их разделить не удастся [3]. На рис. 2, на котором представлены в качестве иллюстрации зависимости удерживаемых объемов от потенциальной энергии адсорбции (по Леннард-Джонсу) для n -алканов от C_1 до C_{11} наблюдается хорошее совпадение теоретически рассчитанных величин с экспериментально полученными величинами удерживаемых объемов.

Таким образом, на графитированной саже при достаточно высоких температурах и низких заполнениях можно получать газо-хроматографическим методом абсолютные величины удерживаемых объемов (т. е. константы Генри, которые не зависят от величины пробы) и рассчитывать из этих величин изостерические теплоты адсорбции Q_0 , характеризующие энергию неспецифического дисперсионного взаимодействия.

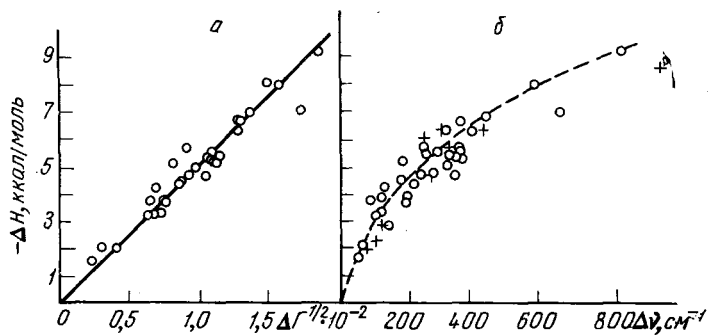
Л и т е р а т у р а

1. А. В. Киселев, Я. И. Яшин. Газо-адсорбционная хроматография. М., «Наука», 1967.
2. А. С. Войкова, К. Д. Щербакова. Нефтехимия, 7, 451 (1967).
3. А. В. Киселев, Г. М. Петов, К. Д. Щербакова. Ж. физ. химии, 41, 1418 (1967).

А. В. Иогансен (Государственный институт азотной промышленности, Москва). В результате обширных исследований энергий и спектральных проявлений водородных связей, главным образом в растворах [1, 2], установлен ряд закономерностей в частотах ν полос валентных колебаний связей А—Н. Эти закономерности справедливы и для водородных связей между молекулами адсорбатов и поверхностью адсорбентов [3, 4].

Беджер и Бауэр [5] считали, что смещение частоты $\Delta\nu$ прямо пропорционально энергии водородной связи — ΔH . Однако эксперимент не подтверждает этого даже при малых ΔH [6]. Анализ большого экспериментального материала позволяет утверждать, что для слабых Н-связей указанная пропорциональная зависимость не соблюдается даже приблизительно. В отличие от величины $\Delta\nu$ величина приращения корня квадратного из молярной интенсивности полосы ν , обозначаемая через $\Delta I^{1/2}$, при образовании водородной связи действительно пропорциональна энергии водородной связи — ΔH . Рисунок (а) иллюстрирует эту зависимость. Подобная пропорциональная зависимость (с тем же коэффициентом пропорциональности) сохраняется не только для других групп А—Н (типа О—Н, N—H, Cl—H, C—H), но и для еще более слабых Н-связей [7] (исключением является связь N—H в ароматических гетероциклах, где сопряжение повышает коэффициент пропорциональности на 30% [7, 8]).

Общее правило о существовании прямой пропорциональной зависимости между $\Delta I^{1/2}$ и ΔH позволяет определять энергии водородных



Зависимость величин $\Delta\nu^{1/2}$ (а) и $\Delta\nu$ (б) валентного колебания О—Н от энергии водородной связи $-\Delta H$

Кружки: Н-связи фенола с основаниями [6, 7, 9] (начало координат соответствует раствору в CCl_4); крестики — Н-связи силиanolных групп поверхности кремнезема

связей молекул адсорбатов с поверхностью адсорбентов. Для этого, очевидно, необходимо знать «абсолютные» (молярные) интенсивности невозмущенных поверхностных групп А—Н, в частности групп Si—ОН кремнезема. По относительному изменению интенсивности полосы ν при адсорбции легко найти $\Delta\nu^{1/2}$ и, следовательно, энергию водородной связи (специфического взаимодействия). Как видно из рисунка 1, б, зависимость $\Delta\nu$ от ΔH скорее квадратична, чем линейна, т. е. $\Delta\nu \approx k\Delta H^2$. По характеру этой зависимости силиanolные группы поверхности кремнезема мало отличаются от гидроксильной группы фенола.

Отмеченные зависимости величин $\Delta\nu^{1/2}$ и $\Delta\nu$ от энергии водородной связи существенно повышают надежность и точность спектральной оценки энергий этих связей и распространяют ее на область малых энергий вплоть до долей килокалорий на моль, где термодинамические методы практически неприменимы. Это дает возможность выделения слабого, но специфического (направленного и насыщаемого) взаимодействия молекул из общего вандерваальсового, иначе говоря, выявления зачатков химических связей, когда их энергия не превосходит энергии физического взаимодействия молекул.

Л и т е р а т у р а

1. Дж. Пиментел, О. Мак-Келлан. Водородная связь. М., «Мир», 1964.
2. Сб. «Водородная связь». М., «Наука», 1964.
3. А. В. Киселев, В. И. Лыгин. Настоящий сборник, стр. 132.
4. В. Н. Филимонов. Настоящий сборник, стр. 116.
5. В. М. Badger, S. H. Bauer. J. Chem. Phys., 5, 839 (1937).
6. А. В. Иогансен, Б. В. Рассадин. Ж. прикл. спектр., 6, 492 (1967).
7. А. В. Иогансен. Докл. АН СССР, 164, 610 (1965).
8. Г. А. Курочки. Ж. прикл. спектр., 6, 829 (1967).
9. Б. В. Рассадин, А. В. Иогансен. Ж. прикл. спектр., 6, 801 (1967).

А. В. Киселев (Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет; Институт физической химии АН СССР, Москва). В статье Д. П. Пошкус [1] указаны два этапа расчетов на основе молекулярной теории адсорбции — нахождение потенциальных функций Φ и статистический расчет констант равновесия, вириальных коэффициентов, теплот и энтропий адсорбции и теплоемкостей адсорбата.

Вычисление решеточных сумм, нужных для нахождения Φ , в случае графита [см. [1], уравнение (25)] находится суммированием по всем атомам решетки, что облегчается выражениями $\sum r_i^{-6} = p_1 z^{-q_1}$, $\sum r_{ij}^{-8} = p_2 z^{-q_2}$, $\sum \exp(-r_{ij}/\rho) = \exp(-z/l)$, где r_{ij} — расстояние между атомами молекул адсорбата i и атомом адсорбента j ; z — расстояние от i до плоскости, проходящей через наружные атомы j ; $\rho = 28 \text{ \AA}$; $p_1, q_1, p_2, q_2, \dots$ — вычисляются через константы решетки [2].

Практически те же результаты дает суммирование только по базисным плоскостям при допущении о непрерывном распределении в них плотности n атомов углерода [3]. Учет потенциала в форме (6,8, exp) дает для адсорбции центра i [4] следующее выражение:

$$\Phi_i(z) = -\frac{\pi\kappa}{2d^4} C_1 \xi\left(\frac{z}{d}, 4\right) - \frac{\pi\kappa}{3d^6} C_2 \xi\left(\frac{z}{d}, 6\right) + 2\pi\kappa\rho^2 B \left(1 + \frac{z}{\rho}\right) \exp\left(-\frac{z}{\rho}\right), \quad (1)$$

где C_1 и C_2 — константы дисперсионного притяжения; B — константа отталкивания; $\xi(x, n) = \sum (x+k)^{-n}$ — дзета-функция Римана. При адсорбции полярных молекул к C_1 прибавляется константа A_1 поляризации диполем i центров j (вклад этого члена очень мал в соответствии с экспериментом на графитированных сажах). Константа B определяется через равновесное расстояние z_0 .

Таким образом, параметрами потенциальной функции $\Phi_i(z)$ являются константы C_1, C_2 и z_0 . Эти параметры часто находятся из свойств решетки адсорбента и адсорбата с помощью соответствующих правил комбинирования, например $C_1 = C_i^{1/2} C_j^{1/2}$ и $z_0 = \frac{1}{2}(l_i + l_j)$. Величины C_i находятся также из свойств реального газа и жидкости. Тем самым потенциал системы адсорбат — адсорбент сводится к потенциалам для адсорбата и адсорбента, взятых в отдельности. В параметры немногих потенциальных функций атом — атом или группа — атом удобно ввести поправки [1], чтобы с помощью этих функций рассчитать термодинамические свойства множества адсорбционных систем.

Параметры C_1 и C_2 можно определить также из квантовомеханических формул, например C_1 из формулы Кирквуда — Мюллера, а C_2 — из аналогичной формулы (см. [3, 4]). При сделанном выборе величин поляризуемости и диамагнитной восприимчивости атомов C, B и N в полубесконечных решетках графита [2—6] и BN [6—8] получаются равновесные величины $-\Phi_0$, согласующиеся с измеренными теплотами адсорбции Q (табл. 1—3). Изменения, вызываемые различным выбором формы потен-

Таблица 1

Вычисленные значения $-\Phi_0$ (ккал/моль) для адсорбции простых молекул на базисной грани графита и экспериментальные величины Q (ккал/моль) на графитированной термической саже

Адсорбат	Вид потенциальной функции и способ суммирования				Q [9]
	6, 8, 10, exp; по атомам [2]	6,12; по плоскостям [3, 5]	6, exp; по плоскостям [3, 6]	6, 8, exp; по плоскостям [4]	
Неон	0,93	0,91	0,94	0,95	0,73; 0,85
Аргон	2,41	2,16	2,30	2,42	2,13; 2,27
Криптон	3,25	2,62	2,79	3,30	2,81, 3,2; 3,9
Ксенон	—	3,46	3,84	4,32	3,70
Азот	2,43	—	—	2,16	2,04; 2,1; 2,2

Таблица 2

Вычисленные значения $-\Phi_0$ (ккал/моль) и измеренные Q (ккал/моль) при малых заполнениях поверхности нитрида бора

Адсорбат	$-\Phi_0$		Q [9, 10]
	суммирование по плоскостям [7]	суммирование по атомам [8]	
Неон	0,64	0,86	
Аргон	2,46	2,08	1,95; 1,85
Криптон	2,56	2,80	
Ксенон	3,49		
Метан	2,59	2,53	
Азот	1,89		1,84; 1,80

Таблица 3

Вычисленные величины $-\Phi_0$ (ккал/моль) и измеренные Q (ккал/моль) при малых заполнениях поверхности графита и нитрида бора [8]

Адсорбат	Графит	Графитированная термическая сажа	Нитрид бора	
			$-\Phi_0$	Q
<i>n</i> -Пентан	9,5	8,9	9,3	10,5
<i>n</i> -Гексан	11,2	10,1	11,0	12,4
<i>n</i> -Гептан	12,9	11,2	12,7	13,7
<i>n</i> -Октан	14,7	12,5	14,4	15,6
Бензол	10,8	9,4	10,1	11,3

циальной функции, невелики (табл. 1 и 2). Существенно, что погрешности, вносимые приближенной полуэмпирической оценкой вида и параметров Φ , практически не сказываются на последовательности вычисленных величин. Из табл. 3 видно, что как для адсорбции на графите, так и для адсорбции на нитриде бора при переходе, например, от *n*-гексана к бензолу последовательность вычисленных значений $-\Phi_0$ находится в соответствии с величинами Q . Правильно предсказывается также последовательность времен удерживания Н- и D-углеводородов [11]. Весьма важно также, что теория правильно предсказывает уменьшение Q при разветвлении молекул и незначительное влияние на Q (для неспецифических адсорбентов) наличия π -связей, квадрупольных и дипольных моментов в молекулах адсорбата.

Согласие вычисленных величин $-\Phi_0$ с экспериментальными значениями Q для неспецифической адсорбции на достаточно однородных поверхностях показывает, что потенциальные функции с параметрами, коррелированными по немногим опорным экспериментальным данным, можно использовать в дальнейшем молекулярно-статистическом расчете не только теплот адсорбции, но свободных энергий, констант равновесия, энтропий и теплоемкостей [4]. В последнее время эти вопросы интенсивно разрабатываются в работах А. Д. Кроуэла, Г. Д. Хелси, У. Стила, Д. Эверетта, С. Росса, Дж. Самса, Г. Кертойза и их сотрудников и в наших работах (см. литературу в статье [1] и в обзорах [3, 11, 12]). В работах [11] в расчетах учитываются вторые вириальные коэффициенты для адсорбции простых молекул при малых и средних заполнениях, а в работах [1, 13] сделаны расчеты для адсорбции сложных молекул при малых заполнениях.

Л и т е р а т у р а

1. Д. П. Пошкус. Настоящий сборник, стр. 9.
2. Н. Н. Агуль, А. В. Киселев, И. А. Лыгина, Д. П. Пошкус. Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 1155; А. В. Киселев, Д. П. Пошкус, А. Я. Афреймович. Ж. физ. химии, 38, 1514 (1964).
3. A. D. Growell. The Solid — Gas Interface, vol. 1. Ed. E. A. Flood. M. Dekker. N. Y., 1967, p. 175.
4. А. В. Киселев, Д. П. Пошкус, А. Я. Афреймович. Ж. физ. химии, 39, 1190 (1965); 42, 2546 (1968).
5. A. D. Growell, R. B. Steele. J. Chem. Phys., 34, 1347 (1961).
6. A. D. Growell, Chai Ok Chang. J. Chem. Phys., 38, 2584 (1963).
7. A. D. Growell, Chai Ok Chang. J. Chem. Phys., 43, 4364 (1965).
8. G. Curthoys, P. A. Elkington. J. Phys. Chem., 71, 1477 (1967).
9. S. Ross, W. Winkler. J. Coll. Sci., 10, 319, 330 (1955); S. Ross, W. W. Pultz. J. Coll. Sci., 13, 397 (1958); C. H. Amberg, W. B. Spenser, R. A. Beebe. Canad. J. Chem., 33, 305 (1955); J. R. Sams, G. Constabaris, D. G. Halsey. J. Phys. Chem., 64, 1689 (1960); G. Constabaris, J. R. Sams, G. D. Halsey. J. Phys. Chem., 65, 367 (1961).
10. R. A. Pierotti. J. Phys. Chem., 66, 1810 (1962).
11. W. A. Steele. The Solid — Gas Interface, vol. 1. Ed. E. A. Flood, Dekker. N. Y., 1967, p. 307; D. M. Young, A. D. Growell. Physical Adsorption of Gases. London, Butterworth, 1962; S. Ross, J. P. Olivier. On Physical Adsorption. N. Y., Intersci. Publ., 1964; J. A. Barker, D. H. Everett. Trans. Faraday Soc., 58, 1608 (1962); D. H. Everett. Discuss. Faraday Soc., 40, 177 (1965); W. A. Steele. Advances Colloid and Interface Sciences, vol. 1. Elsevier, Amsterdam, 1967, p. 3.
12. А. В. Киселев. Ж. физ. химии, 41, 2470 (1967).
13. А. Я. Афреймович. Настоящий сборник, стр. 57.

В. И. Лыгин (Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет). Расчеты термодинамических функций статистическими методами для специфической адсорбции весьма сложны и связаны с многими ограничениями. Существует другой путь расчета — с использованием сумм по состояниям с учетом электронных, колебательных и вращательных состояний молекул по спектральным данным. Этот метод широко применяется при описании газового состояния. По-видимому, с развитием спектральных методов исследования адсорбции этот путь расчета станет также перспективным и в этой области.

То приближение, которое связано с отсутствием учета изменения термодинамических свойств поверхности, по-видимому, оправдано. Действительно, при адсорбции таких неспецифически адсорбирующихся молекул, как аргон и гексан, изменение частоты колебаний наиболее чувствительных к взаимодействию гидроксильных групп кремнезема меньше 1%. В случае же взаимодействия молекул с решеткой поверхности адсорбента, имеющей более тяжелые атомы, эта величина будет еще меньше. Изменение вращательной составляющей поверхностных групп при адсорбции также мало, поскольку сейчас методом ИК-спектроскопии показано, что только меньшая часть поверхностных гидроксильных групп кремнезема совершает квантованные вращательные движения.

При расчетах энергии взаимодействия адсорбированных молекул с поверхностью кремнезема методом квантовой химии Я. Коутецки с сотрудниками сделали большие приближения. Это в значительной степени естественно, поскольку в настоящее время сколько-нибудь сложные квантомеханические расчеты всегда связаны с приближениями. Во второй части статьи Я. Коутецкого и соавторов (стр. 44) дано более строгое обоснование методами квантовой химии несвязывающего взаимодействия электронных систем двух молекул. Проведено сопоставление результатов расчета со спектрами и тем самым произведена проверка законности сделанных при расчете допущений по квантовым значениям энергетических уровней взаимодействующих молекул.

Н. Д. Соколов (Институт химической физики АН СССР, Москва). В [1] выполнены расчеты энергии системы двух атомов водорода в синглетном и триплетном состояниях вариационным методом в высоком приближении на ЭВМ. Для триплетного состояния, в котором между атомами водорода возникает только вандерваальсово взаимодействие, минимум энергии достигается при межъядерном расстоянии $R_0 \approx 4\text{\AA}$. С другой стороны, ряд авторов [2, 3] нашли аналитическое выражение для разности энергии синглетного и триплетного состояний при больших межъядерных расстояниях. Эта величина обусловлена перекрыванием электронных оболочек атомов водорода и при больших R уменьшается экспоненциально. Так как формула Лондона для дисперсионного взаимодействия

$$V(R) = -\frac{C}{R^6}, \quad C = \frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \alpha_1 \alpha_2 \quad (1)$$

выводится в предположении, что перекрывание электронных оболочек отсутствует, то она пригодна при тех значениях R , при которых величина синглет-триплетного расщепления становится по крайней мере на порядок меньше энергии V . Оценка, основанная на [2], показывает, что это условие выполняется при $R \gtrsim 6\text{\AA}$. Таким образом, формула Лондона применима при межатомных расстояниях, больших $1,5 R_0$. При меньших R величина C зависит от R и ее значение, вообще говоря, сильно отличается от найденного по Лондону. Экстраполировать формулу Лондона к значениям $R \approx R_0$ нет никаких оснований. Добавление к правой части уравнения (1) различных дополнительных членов вида B/R^n ($n > 6$) не улучшает положения, поскольку и эти члены имеют смысл только при $R \gg R_0$. Это заключение можно, по-видимому, перенести и на другие атомы.

Таким образом, когда потенциальную кривую взаимодействия двух атомов представляют как сумму двух слагаемых вида

$$W(R) = A e^{-\alpha R} - \frac{C'}{R^6} \quad \text{или} \quad W(R) = \frac{A}{R^{12}} - \frac{C'}{R^6}, \quad (2)$$

то в этих формулах C' нельзя отождествлять с величиной C в уравнении Лондона (1). Выражения (2) имеют только тот смысл, что дают возможность формально правильно передать общий вид потенциальной кривой взаимодействия двух атомов. Константа A определяется обычно из требования, чтобы $W(R)$ имело минимум при $R = R_0$, равно сумме вандерваальсовых радиусов, определяемых эмпирически. Следовательно, в уравнениях (2) имеется по три параметра (C' , α и R_0), которые находят из экспериментальных данных.

Полученными таким образом потенциальными кривыми можно пользоваться для описания различных явлений, связанных с вандерваальсовым взаимодействием не только атомов, но и небольших сферически симметричных молекул. Известно, однако, что значения указанных параметров, найденные разными путями (например, по значению второго вириального коэффициента и по вязкости), заметно различаются. При этом для C' всегда получается существенное отличие от значений $C = \frac{3}{2} (I_1 I_2) / (I_1 + I_2)$, так как последние относятся к $R \gg R_0$, а эмпирические — к $R \approx R_0$.

Если в уравнениях (2) параметр C' вычислить не из эксперимента, а по формуле Лондона, т. е. положить $C' = C$, то возможность найти оптимальные потенциальные кривые уменьшается. Но при этом в выражение для энергии $W(R_0)$ вводятся поляризуемости α_i и потенциалы ионизации I_i , вследствие чего удается получить зависимость W от характеристических параметров взаимодействующих атомов. Эту зависимость следует рассматривать как чисто качественную, однако именно в этом заключена польза формулы (1).

С теорией вандерваальсового взаимодействия молекул дело обстоит еще менее благополучно. Решить задачу о взаимодействии произвольных молекул в общем виде не удастся даже для больших расстояний. Поэтому часто делается допущение, что взаимодействие двух неполярных молекул аддитивно складывается из лондоновского взаимодействия составляющих их атомов. Законность такого допущения не была доказана. Наибольшую погрешность оно вносит, по-видимому, при взаимодействии молекул с сопряженными связями. Так, например, было показано [4], что для энергии взаимодействия двух одинаковых цепочечных молекул, или молекул ароматических соединений, вычисленной при расстояниях D , много больших их длины, по аддитивной схеме получается

$$V' = - \left(\frac{A}{D^6} \right) N^2,$$

где N — число атомов цепочки, а при корректном расчете с учетом делокализации электронов $V'' = - (A''/D^6) N^5$. Таким образом, при большом N ошибка, вносимая допущением аддитивности, может быть значительной. Вероятно, не меньшая погрешность возникает, когда пытаются вычислять по аддитивной схеме вандерваальсово взаимодействие атомов и молекул с такими поверхностями, как, например, базисная поверхность графита. Можно ожидать, что специфика сопряженных π -облаков атомов углерода обуславливает для потенциала взаимодействия значительное отклонение от аддитивности. Разумеется, формулы типа (2), которыми пользуются при аддитивных расчетах теплот адсорбции, сами по себе имеют те же слабые стороны, что и при расчетах взаимодействия атомов.

Уместно вспомнить об одном обстоятельстве из истории развития теории химической связи и межмолекулярного взаимодействия. После первых расчетов энергии связи в молекулах с разными атомами (металл — металлоид) стало ясно, что эта величина мало чувствительна к принятой модели. Расчеты гетерополярных молекул с учетом или без учета поляризации, по модели твердых шаров или по любой модели, учитывающей оттачивание, почти всегда приводили к близким к эксперименту значениям энергии связи. Попытки вычислить энергию, например, водородной связи, основанные на разных моделях как электростатических, так и ковалентных, почти всегда давали вполне удовлетворительный результат. То же относится и к расчетам теплот адсорбции. Правильный порядок величины обеспечивается тем, что из эксперимента берутся две или три константы, а правильный характер всей потенциальной кривой постулирован заранее. Сама по себе полуэмпирическая потенциальная кривая, будь то кривая Леннарда-Джонса или кривая, в которой коэффициент при R^{-6} берется по Лондону или каким-либо иным теоретическим способом, ничего не может сказать о природе сил адсорбции, так же как и кривая Морзе для двухатомной молекулы ничего не говорит о природе связи атомов в ней.

Природу взаимодействия атомов или молекул удавалось понять, когда начинали изучать другие, более сложные характеристики рассматриваемых систем: колебание, взаимодействия различных связей и различных степеней свободы, взаимодействие с излучением, магнитные, электрические и, наконец, химические свойства. По-видимому, только такой путь и может привести к ответу о природе адсорбции в конкретных случаях.

С теоретической точки зрения важно изучать проявления неаддитивности сил взаимодействия молекул с адсорбентом. Это направление в теории молекулярных сил в настоящее время является ведущим. Уже получен ряд важных результатов. Наиболее существенные из них относятся к «близодействию», т. е. к потенциальной кривой в области равновесного расстояния. Показано, в частности, что вклад в энергию «тройных» и «четверных» взаимодействий может составлять до 35% и более от энергии парных взаи-

модействий и может быть как положительным, так и отрицательным. Непарное взаимодействие особенно сильно сказывается на тех характеристиках, которые зависят от производных от потенциала взаимодействия по координатам: частоты колебаний, сжимаемость и пр. Важно учитывать микродеформацию адсорбента под влиянием адсорбата, что можно надеяться сделать только при учете неаддитивности взаимодействия между ними.

Л и т е р а т у р а

1. W. Kolos, L. Wolniewicz. J. Chem. Phys., 43, 2429 (1965).
2. Л. П. Горьков, Л. П. Путаевский. Докл. АН СССР, 151, 822 (1963).
3. C. Herring, M. Flicker. Phys. Rev., 134, 362 (1964).
4. C. A. Coulson, P. L. Davies. Trans. Faraday Soc., 48, 777 (1952); H. C. Longuet-Higgins, L. Salem. Trans. Roy. Soc. (London), A259, 433 (1961); L. Salem. J. Chem. Phys., 37, 2100 (1962).

В. А. Бакаев (Институт физической химии АН СССР, Москва). Вычисление энергии молекулы вблизи полярной поверхности при тех допущениях, которые сделаны в первой части доклада Я. Коутеcki и др., т. е. при учете только члена ΔE_1 , по существу эквивалентно вычислению распределения электронной плотности невозмущенной молекулы $\rho(r_1)$ методом квантовой химии, а затем расчету энергии взаимодействия этого электронного облака с электростатическим полем адсорбента (обозначения те же, что и в докладе)

$$\Delta E_1 = \int \rho(r_1) V(r_1) dr_1 - \sum_{\alpha \in M_1} z_\alpha e V^{(0)}(R_\alpha).$$

Таким образом, именно вычисление $V^{(0)}(r_1)$ связано с решением собственно адсорбционной задачи, а вычисление $\rho(r_1)$ относится скорее к теории молекул. Казалось бы, что $V^{(0)}(r_1)$ может быть наиболее надежно вычислено вблизи поверхности идеального ионного кристалла (см. статью П. Бройера и А. Лопаткина, стр. 23). Однако для того, чтобы ионный кристалл мог рассматриваться как идеальный, каждый его ион должен быть расположен в центре инверсии, т. е. электростатическое поле, создаваемое в центре данного иона всеми другими ионами кристалла, должно быть равно нулю. Это условие, очевидно, не соблюдается вблизи поверхности кристалла, поэтому вблизи поверхности ионный кристалл не может рассматриваться как идеальный.

В. В. Серпинский (Институт физической химии АН СССР, Москва). Теория адсорбции имеет два основных аспекта: во-первых, это теория элементарного акта адсорбции; во-вторых, это теория адсорбционного равновесия на реальных адсорбентах. Неправомерны попытки «отлучить» одно из этих направлений от общего развития науки. Эти два подхода, конечно, не исключают, а дополняют друг друга. Однако не только их методы, но и их задачи совершенно различны.

Я согласен с теми, кто указывает, что современная теория межмолекулярных взаимодействий на очень малых расстояниях находится еще в зачаточном состоянии. Поэтому у нас нет никаких оснований думать, что в применении к проблемам адсорбции эта теория может привести к эффективным численным решениям. Самое большое возражение, которое

можно привести против работ А. В. Киселева, Д. П. Пошкус, П. Бройера, А. А. Лопаткина по расчету энергий адсорбции, это то, что результаты их расчетов так хорошо (сплошь да рядом до долей процента!) согласуются с опытом. С моей точки зрения это однозначно свидетельствует о том, что фактически указанные авторы пользуются многоконстантными эмпирическими формулами, а не строгими теориями, как они утверждают.

Фраза Д. П. Пошкуса (см. стр. 9) о том, что якобы: «развитие молекулярной теории адсорбции может иметь и большое практическое значение, например при выборе оптимального адсорбента или оптимальных условий для разделения данной сложной смеси адсорбционным методом», — свидетельствует, конечно, о необычайном оптимизме автора.

Я с большим интересом ожидал доклада наших коллег из Праги о последовательном квантовохимическом подходе к проблеме. В известном смысле мои ожидания не были обмануты: чешские авторы с большим мастерством провели расчеты. Однако и в их работе (во всяком случае, в ее первой части) тенденция авторов довести расчет не до порядка величин, а до чисел, которые должны достаточно точно согласовываться с экспериментом, вызывает решительное возражение.

В самом деле, как отмечают сами авторы, энергия адсорбции получается как разность двух величин, каждая из которых на два порядка больше искомой величины. Какова же должна быть точность расчета, чтобы надежно определить столь малую разность! Фактически же смысл делаемых упрощений лишает нас всякой надежды на оценку искомой разности с большей точностью, чем до порядка величины. Отметим хотя бы некоторые из сделанных упрощений.

Общая величина энергии разлагается на сумму шести слагаемых. Только одно из этих слагаемых рассчитывается. При этом не делается попытки оценить сравнительную роль остальных пяти слагаемых. Рассчитываемая величина является формальным аналогом ориентационного эффекта. Другими словами, вычисляется только взаимодействие жестких мультиполей молекулы адсорбата с совокупностью точечных зарядов на поверхности адсорбента. Далее, как выясняется, величина этой энергии может быть оценена как функция принятых значений ряда параметров. Авторы убедительно показывают, как чувствительна искомая величина к этим принятым значениям (см. таблицы на стр. 42, 43). Произвольно усредняя найденную величину энергии по всем мыслимым значениям этих параметров, авторы получают, наконец, «теоретическое» значение энергии адсорбции. Очевидно далее, что это значение может относиться только к абсолютному нулю.

В качестве «экспериментальной» величины для сравнения принимается очень приблизительно оцененная А. В. Киселевым и Лыгиным разность теплот адсорбции гидроксильированной и дегидроксильированной поверхности силикагеля (при обычных температурах). Неужели мы должны радоваться, что «теоретическая» и «экспериментальная» величины сходятся с точностью до единиц процентов?!

Было бы, конечно, неверным отрицать пользу дальнейших квантово-механических расчетов энергий адсорбции. Однако, говоря о дальнейших перспективах подобных расчетов, нельзя не отметить одного обстоятельства, отмеченного авторами во второй части работы. Решая проблему о взаимном влиянии ароматических колец в молекуле парациклофанов, они показали, что если расстояние между кольцами меньше, чем это соответствует мостику из четырех CH_2 -групп, нельзя пренебрегать обменными эффектами, а так как при адсорбции межмолекулярные расстояния всегда меньше этой величины, то, очевидно, и в адсорбционных задачах пренебрежение обменными эффектами вряд ли будет успешно.

Г. В. Цицишвили (Институт физической и органической химии им. П. Г. Меликишвили АН Грузинской ССР, Тбилиси). Здесь обсуждался ряд аспектов проблемы межмолекулярного взаимодействия. Современное состояние науки в этой области применительно к проблеме адсорбции пока еще не позволяет с достаточной точностью производить расчеты энергии взаимодействия даже на идеальных адсорбентах для расстояний, существующих между частицами в адсорбционной системе.

В рамках приближения, принимающего разделение полной энергии системы на энергию притяжения и отталкивания, наиболее сложным является правильный учет энергии отталкивания и энергии дисперсионных взаимодействий ($E_{\text{дис}} = -C/R^6$). В приближенных расчетах можно определить зависимость величины C от расстояния. Для этого могут быть использованы результаты исследования Г. Гельмана, одной из наших работ и др.

Одним из перспективных направлений описания межмолекулярных взаимодействий является применение квантовой химии, что было проиллюстрировано в сообщении чешских исследователей Я. Коутеcki, П. Гохманна, И. Палдуса, Р. Полака и Й. Чижека. При этом не следует забывать, что и в этом случае, как и для всех приближенных квантовохимических исследований, результаты расчетов в большой мере носят относительный характер и могут быть использованы лишь для заключения о характере (или закономерностях) изменения значений рассчитанных величин и т. д.

А. В. Киселев (Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет; Институт физической химии АН СССР, Москва). В докладе Я. Коутеcki и его группы (стр. 36) сделана важная попытка учесть влияние всех связей молекулы на специфическое молекулярное взаимодействие с гидроксильной группой. Представляло бы интерес изучение более простой модели специфического взаимодействия с катионированными цеолитами. Цеолит в грубом приближении можно было бы рассматривать как матрицу с изолированными катионами. Расчеты электростатического поля (стр. 23 и 67) можно было бы использовать для уточнения модели.

Экспериментальные зависимости энергии специфического взаимодействия (стр. 135, 190 и 396) и изменений в инфракрасных и электронных спектрах адсорбированных молекул (стр. 145 и 199) от заряда и радиуса обменных катионов цеолита можно было бы попытаться описать квантовохимическими методами. Это делается для сольватации ионов [1]. Следовало бы рассмотреть систему молекула — катион цеолита, приняв во внимание структуру электронных уровней катиона и возможность обменных эффектов молекула — катион, поскольку энергии взаимодействия в таких системах значительны. Представляли бы также интерес приближенные расчеты хотя бы последовательности изменений энергетических и спектральных эффектов при изменении заряда и электронной структуры катионов [2]. Вторая часть статьи дает представление о расстоянии, при котором возможно взаимодействие, проявляющееся в электронных спектрах. Сопоставление подобных изменений в спектрах при внутримолекулярных и внутрикомплексных взаимодействиях и при специфической адсорбции представляло бы интерес.

А. И. Китайгородский и К. В. Мирская (стр. 55) успешно использовали атом-атомные потенциалы неспецифического молекулярного взаимодействия (коррегированные по немногим экспериментальным данным), и допущение об их аддитивности для расчета свойств множества молекулярных кристаллов. Интересно, что потенциалы неспецифического взаимо-

действия практически не зависят от валентного состояния атома углерода в алифатических и ароматических углеводородах. Особый интерес представляет решение задачи для более специфических направленных взаимодействий в молекулярных кристаллах.

А. Я. Афреймович и Х. Ю. Шпангенберг (стр. 57 и 71) учли влияние на адсорбцию непористыми и пористыми кристаллами конформаций вращательных изомеров *n*-алканов. Сильное влияние на конформацию молекул 1,2-дихлорэтана наблюдается спектроскопически при адсорбции на гидроксильированном кремнеземе и катионированном цеолите, в результате чего резко возрастает содержание *gauche*-формы [1].

Использованные в статьях (стр. 9 и 23) и в выступлениях (стр. 55, 57, 60, 62, 65, 73, 75, 78) формы потенциальных функций для неспецифического молекулярного взаимодействия позволили свести адсорбционные взаимодействия к другим видам молекулярного взаимодействия. Вряд ли пужно повторять всем известную истину, что квантовая механика пока не может дать точных решений ряда важных проблем молекулярного и химического взаимодействия. Однако квантовая химия развивается на основе полуэмпирических методов. В частности, потенциалы Леннарда-Джонса и Бакингема успешно используются во всех областях молекулярной физики — в теории реальных газов, молекулярных кристаллов и жидкостей, так как они правильно передают общие черты перехода от притяжения к отталкиванию с изменением расстояния. В молекулярных кристаллах равновесные расстояния известны и не соответствуют указанному Н. Д. Соколовым расстоянию для взаимодействия атомов водорода. Поэтому полуэмпирическая оценка равновесных расстояний для неспецифических адсорбционных взаимодействий из свойств молекулярных кристаллов пока более правильна.

Неаддитивность взаимодействий многих тел не имеет существенного практического значения для неспецифических взаимодействий с адсорбентом или в молекулярных кристаллах. На соответствующую опытам аддитивность теплот сублимации и теплот адсорбции по атомам или звеньям сложных молекул указывали здесь А. И. Китайгородский и К. В. Мирская (стр. 55) и Н. Н. Авгуль (стр. 73). Дж. Гиршфельдер [3] отметил недавно также, что «мы лучше бы аппроксимировали межмолекулярный потенциал, допуская аддитивность парных взаимодействий между атомами двух сталкивающихся молекул и используя простой потенциал Леннарда-Джонса (6—12) для атом-атомного взаимодействия. Задача заключается в определении подходящих констант для использования в этих атом-атомных функциях. Дополнительные зависимости от углов требуются в качестве следующего усовершенствования».

Таким образом, молекулярная теория адсорбции простых и сложных молекул и особенно молекулярно-статистический ее раздел в настоящее время могут опираться на такие полуэмпирические аддитивные потенциальные функции. Этот путь позволяет как истолковать наблюдаемые различия в адсорбции разных молекул на различных адсорбентах, так и предсказать поведение разных молекул на многих адсорбентах с удовлетворительной точностью. В. Ф. Киселев (стр. 69) полагает, что энергии неспецифической адсорбции не зависят от природы адсорбента, тогда как в действительности они изменяются в несколько раз для различных адсорбентов и могут быть как ниже, так и выше теплот конденсации, что приводит к изменению констант равновесия на несколько порядков [4].

Л и т е р а т у р а

1. Ю. А. Кругляк. Кандидатская диссертация. Харьковский гос. университет, 1963.
2. А. В. Киселев, В. И. Лыгин, И. Ф. Московская. Ж. физ. химии, 40, 2319 (1966).
3. J. O. Hirschfelder. J. Chem. Phys., 43, 199 (1965).
4. И. Ю. Бабкин, А. В. Киселев. Докл. АН СССР, 129, 357 (1959); Ж. физ. химии, 36, 2448 (1962); И. Ю. Бабкин, А. В. Киселев, А. Я. Королев. Докл. АН СССР, 136, 373 (1961); В. Л. Кейбал, А. В. Киселев, И. М. Савинов, В. Л. Худяков, К. Д. Щербакова, Я. И. Яшин. Ж. физ. химии, 41, 2234 (1967).

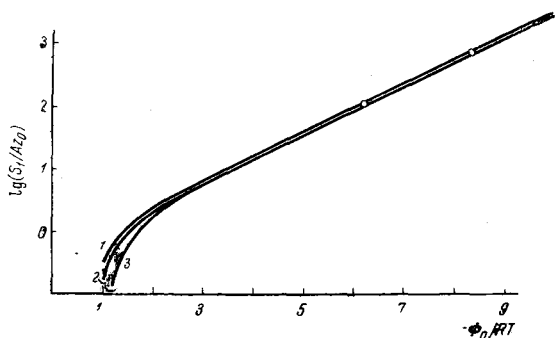
М. М. Д у б и н и н (Институт физической химии АН СССР, Москва). Мне представляется важным поддержать развитие исследований по квантовомеханическому расчету слабых взаимодействий. При таком подходе отпадает допущение об инертности адсорбента и отсутствии его возмущения молекулами адсорбата. Сопоставление результатов вычисления с экспериментом особенно целесообразно для адсорбционных систем, наиболее соответствующих исходным положениям расчетов (кристаллические адсорбенты с предельно однородной поверхностью и т. п.). Именно для таких систем имеет смысл усложнение расчетов, распространение их на большие заполнения с попыткой учета взаимодействий между адсорбируемыми молекулами разной природы.

Для нас особый интерес представляло бы распространение этих расчетов хотя бы для простейших случаев на идеализированные модели микропор (сферы, цилиндры с типичными для микропор размерами). Важно также развитие различных путей построения статистической теории адсорбции. Эта задача многоступенчатая, и разные аспекты расчетов требуют надежных данных о потенциальной энергии адсорбированных молекул в зависимости от их координат, учета взаимодействия между адсорбированными молекулами и т. п. Так как строгие расчеты этих величин практически невозможны, то пользуются приближенными вычислениями без оценки возможных ошибок. В результате, строго говоря, затруднительно критическое сравнение результатов расчетов и данных опытов для предельно идеализированных систем.

Я согласен с Д. П. Пошкусом о необходимости разработки статистической теории адсорбции при более высоких степенях заполнения поверхности. Однако надо трезво оценивать огромные трудности в создании статистической теории адсорбции для реальных адсорбентов с энергетически неоднородной поверхностью, микропористых адсорбентов и т. п. Здесь неизбежный путь упрощенных расчетов основных функций (особенно без учета вероятных ошибок делаемых допущений) может обесценить получаемые результаты. Мне хотелось бы пожелать успехов исследователям этой трудной области.

Большое практическое значение имеет развитие теоретических представлений о физической адсорбции для реальных пористых адсорбентов и в особенности микропористых, наиболее распространенных в сорбционной технике. Вряд ли можно согласиться с утверждением во вводной части статьи Д. П. Пошкуса о том, что большинство практических применений адсорбции связано с мономолекулярной адсорбцией.

Д. П. П о ш к у с (Институт химии и химической технологии АН Литовской ССР, Вильнюс). Н. Д. Соколов указал, что в области потенциального минимума нельзя складывать потенциальные кривые дисперсионного взаимодействия и сил отталкивания. Нам кажется, что прибли-



Зависимость значений $\lg(S_1/Az_0)$ от Φ_0/RT для потенциалов Φ типа Леннард-Джонса (3,9) (1), (3,12) (2), (4,10) (3) [2] и потенциала типа Бакин-гема (точки)

женно так делать можно. Из теории возмущений следует, что энергию взаимодействия двух молекул можно представить в виде суммы, в которой первое слагаемое в случае вандерваальсового взаимодействия двух неполярных молекул представляет энергию отталкивания, а второе слагаемое — энергию дисперсионного притяжения (кулоновский член второго порядка) и обменную энергию второго порядка. Численные расчеты взаимодействия двух атомов гелия показали, что обменная энергия второго порядка убывает экспоненциально с увеличением расстояния и вносит сравнительно небольшой вклад в общую энергию взаимодействия [1]. Поэтому обычно вкладом последнего члена пренебрегают, и энергию взаимодействия двух молекул в области потенциального минимума представляют в виде суммы энергии отталкивания и энергии дисперсионного притяжения.

Кроме того, результаты расчетов термодинамических характеристик адсорбции мало чувствительны к виду потенциальной функции взаимодействия атома с поверхностью. Определяющими здесь являются значения потенциальной энергии в минимуме Φ_0 и равновесного расстояния z_0 атома от поверхности. На рисунке приведены зависимость значений $\lg(S_1/Az_0)$ от Φ_0/RT для четырех потенциальных функций Φ взаимодействия атома с математически однородной поверхностью, где

$$S_1 = A \int_0^{\infty} [\exp(-\Phi/kT) - 1] dz = K_1 A kT$$

— конфигурационный интеграл; A — величина поверхности твердого тела; K_1 — константа Генри. Значения интегралов S_1 , а следовательно, и констант K_1 , при фиксированном значении z_0 и $\Phi_0/RT > 3$, т. е. в физически реальной области значений $\Phi_0 > RT$, очень слабо зависят от вида потенциальной функции, т. е. от того, какой закон принят для сил отталкивания, сколько членов принято в степенном разложении потенциала дисперсионного притяжения и какие значения приняты для степенных показателей.

Проводимые нами расчеты термодинамических характеристик адсорбции на основании физико-химических свойств адсорбата и адсорбента надо рассматривать как приближенные полуэмпирические, так как в них используются приближенный вид потенциальной функции, вытекающий из общих теоретических рассмотрений межмолекулярных взаимодействий, и приближенные формулы для констант дисперсионного взаимодействия, а параметры сил отталкивания оцениваются из эмпирических значений этих параметров для взаимодействия силовых центров одного сорта при

использовании приближенных полуэмпирических правил их комбинирования. Точность таких расчетов для молекул, состоящих из одних и тех же силовых центров, можно повысить, если произвести уточнение параметров потенциальных функций взаимодействия силовых центров этих молекул с силовыми центрами решетки адсорбента, применяя опытные адсорбционные данные для нескольких простейших молекул этой группы, т. е. если использовать указанные выше (стр. 89) эффективные потенциальные функции.

При настоящем развитии теории межмолекулярных взаимодействий практически невозможны не только строгие, но и приближенные чисто теоретические расчеты потенциальной энергии взаимодействия молекулы с поверхностью. Вместе с тем в простейших случаях полуэмпирические молекулярно-статистические расчеты уже сейчас позволяют оценить термодинамические характеристики адсорбции, не прибегая к опытным адсорбционным данным или используя опытные данные только для нескольких простейших молекул.

Л и т е р а т у р а

1. Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертис, Р. Берд. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., ИЛ, 1961, стр. 815.
2. R. Yaris, J. R. Sams. J. Chem. Phys., 37, 571 (1962).

П. Бройер, А. А. Лопаткин (Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова). При попытках дать статистическое описание адсорбционной системы возникают два вопроса: 1) выбор модели и метода расчета и 2) задание потенциала взаимодействия. Первая задача являлась для нас основной. Выбор потенциала взаимодействия можно в данном случае рассматривать как вспомогательную задачу. Это обусловлено тем, что с помощью статистики рассчитываются такие сравнительно грубые характеристики адсорбционной системы (и притом для области их монотонного изменения), как средняя энергия адсорбированных молекул, их химический потенциал, изменение дифференциальной энтропии при переходе из газа в адсорбированное состояние и т. п. Все эти величины мало чувствительны к выбору потенциала взаимодействия и даже к выбору модели, на основе которой производится статистическое усреднение. Существенны лишь самые общие свойства потенциала: отталкивание на близких расстояниях, притяжение на более далеких, глубина потенциальной ямы и т. п. Уже при помощи простых потенциалов, как, например, потенциал твердых сфер, можно получить удовлетворительную качественную картину при малых заполнениях поверхности.

С другой стороны, при исследовании свойств рядов адсорбатов (например, благородные газы, углеводороды и т. п.) целесообразно следовать какой-то единой процедуре при выборе и расчете потенциального поля, особенно для таких сложных систем, как цеолиты, чтобы полученные для разных адсорбатов результаты можно было сравнивать между собой. Согласие рассчитанных величин с экспериментальными (особенно если согласуются не только числа, но и характер различных зависимостей) свидетельствует об удачном выборе потенциала, хотя путь его расчета и нельзя считать теоретически обоснованным. В некоторых случаях имеет смысл добиваться такого согласия даже эмпирическими методами. Очевидно также, что если с помощью модели твердых сфер можно получить некоторые качественные результаты, то удачный выбор более сложного вида потенциала, например потенциала типа Леннарда-Джонса или Бакингема (даже если этот выбор недостаточно обоснован), может в принципе позволить исследо-

вать более тонкие качественные эффекты, чем простые потенциалы (хотя одновременно увеличиваются математические трудности).

В наших расчетах мы использовали модель газа, возмущенного потенциальным полем поверхности. Задача решалась методом вириального разложения, который можно применять при малых заполнениях поверхности (или полостей цеолита). Мы надеемся, что даже приближенный расчет второго вириального коэффициента позволит теоретически предсказывать случаи, когда будет получаться изотерма Ленгмюровского типа, а когда следует ожидать появления на изотерме точки перегиба (для адсорбции цеолитами).

П. Гохманн, Р. Полак (Институт физической химии АН ЧССР, Прага). В ряде сообщений высказывались сомнения в обоснованности применения методов квантовой химии к вычислениям энергии взаимодействия в системе адсорбент — адсорбат. Основой этих сомнений является недостаточное развитие подходящих квантовохимических методов, которые в настоящее время не позволяют учитывать взаимодействие между адсорбированной молекулой и поверхностью адсорбента с требуемой полнотой и тем самым решить поставленную задачу с достаточной точностью.

Мы вполне согласны с утверждением, что современное состояние аппарата квантовой химии не позволяет проводить для более сложных систем количественные вычисления с необходимой для сопоставления с экспериментальными данными точностью. Но этот факт мы не считаем основанием для отказа от квантовохимических вычислений даже при не совсем удовлетворительном состоянии теоретических методов. Необходимо только четко понимать роль, которую играют такого рода теоретические вычисления в понимании изучаемых явлений при данном уровне теории, с одной стороны, и экспериментальном изучении исследуемых объектов, с другой.

Если мы рассматриваем изучаемые объекты как совокупности электронов и ядер, если вводим понятия атомов, молекул и взаимодействия между ними, то модели, соответствующие изучаемым объектам, должны быть построены в рамках аппарата квантовой механики. Феноменологический подход, в ценности которого мы не сомневаемся, не может объяснить природу и характер интересующих нас явлений на языке взаимодействия основных строительных единиц вещества.

Известно, что при квантовохимическом рассмотрении более сложного изучаемого объекта возникают затруднения как при построении модели, так и при ее математической обработке, что вызывает необходимость изучать иногда сильно упрощенные модели. Но при правильном построении даже сильно упрощенные модели правильно отражают некоторые свойства изучаемого объекта и тем помогают понять, хотя бы только качественно, наблюдаемые явления на уровне взаимодействия атомов и молекул.

Так, например, одноэлектронное приближение на уровне метода Хюккеля, в котором взаимодействие электронов между собой учтено только неявно, правильно передает некоторые основные свойства изолированных молекул, какими являются энергия электронных переходов, индексы химической реактивности, длины связей и т. п.; этот метод правильно передает некоторые черты межмолекулярного взаимодействия, как, например, его связывающий или несвязывающий характер, и дает весьма ценные сведения о распределении энергетических уровней в объеме и по поверхности идеальных кристаллов.

Важность изучения простых моделей состоит также и в том, что многие их черты в определенной степени сохраняются и в более точных сложных моделях, что сильно помогает в построении этих более сложных моделей.

Кроме того, сложные модели обычно теряют физическую наглядность, и именно результаты более простых моделей позволяют истолковать качественный смысл точных расчетов.

С другой стороны, мы хотим подчеркнуть, что при истолковании результатов, полученных в рамках упрощенных моделей, необходимо соблюдать чрезвычайную осторожность. Часто отсутствие более точных вычислений делает невозможной оценку ошибки, вносимой в описание объекта сделанными приближениями. В таких случаях одно сходство вычисленных и экспериментально найденных значений исследуемых величин нельзя считать однозначным доказательством физической приемлемости сделанных допущений.

Так, например, согласие порядка значения вычисленной нами энергии мультипольного взаимодействия некоторых сопряженных молекул с поверхностной гидроксильной группой нельзя, по нашему мнению, считать доказательством малости вкладов остальных типов взаимодействий, в том числе обменного, в общую энергию взаимодействия. Более того, не только сильное упрощение использованной модели, но и экспериментальные затруднения при выделении энергии электростатического взаимодействия из общей энергии взаимодействия молекулы с поверхностью гидроксидированного силикагеля позволяет сделать только качественные заключения о роли мультипольного взаимодействия в более точных моделях взаимодействия адсорбент — адсорбат.

Но мы все-таки считаем такие вычисления целесообразными не только как отправную точку для построения более сложных моделей, но и как источник информации о характере взаимодействия мультиполей отдельных групп электронов и связей молекулы с мультиполями поверхности.

Поскольку в ближайшие годы трудно ожидать существенного прогресса в расчетах *ab initio* свойств системы адсорбируемая молекула — поверхность адсорбента, нам кажется перспективным развивать полуэмпирические методы расчета. Для этих методов характерно, что в них на основе квантовомеханического аппарата выводятся выражения для различных свойств изучаемых систем, содержащие некоторое число эмпирических параметров. При подходящей формулировке можно оценить значения этих параметров, исходя из свойств составных частей общей системы. Успехи, достигнутые в рамках этих методов при изучении некоторых свойств изолированных молекул и молекулярных ассоциатов, дают реальную надежду на их применимость и к изучению адсорбированных молекул, особенно в тех случаях, когда индивидуальность адсорбированной молекулы в определенной степени сохраняется.

О ГРАНИЦАХ МЕЖДУ ФИЗИЧЕСКОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИЕЙ

В. Ф. КИСЕЛЕВ

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
физический факультет*

Принято разделять адсорбцию на физическую и химическую. Теоретический подход к рассмотрению адсорбционных взаимодействий в обоих случаях принципиально различен. При физической адсорбции адсорбируемая молекула и решетка адсорбента рассматриваются как две независимые системы, а взаимодействие между ними вычисляется в рамках второго приближения теории возмущения. Подавляющее большинство расчетов энергии физической адсорбции основывается на формальном применении теории вандерваальсовых сил. Однако применение этой теории к случаю малых расстояний, с которыми мы обычно имеем дело в адсорбции, приводит к нарушению всех основных предположений, лежащих в основе теории.

Действительно, теория вандерваальсовых сил в ее обычном релей-шредингеровском варианте предполагает отсутствие перекрывания орбиталей как для основных состояний атомов, так и любых возбужденных состояний. Именно при этих предположениях вычисляется аттрактивная ветвь потенциальной кривой взаимодействия. В то же время расчет репульсивной ветви как раз наоборот исходит из предположения о перекрывании волновых функций взаимодействующих частиц. Таким образом, как справедливо отмечается в [1], вычисление равновесного значения потенциальной энергии W_p основано на нахождении минимума кривой, построенной с использованием взаимно исключающих друг друга допущений.

Гельман [2] еще в 1937 г. показал, что на расстояниях, с которыми мы имеем дело в адсорбции, роль обменных эффектов (первое приближение) становится весьма значительной. Для этих расстояний разложение адсорбционного потенциала по мультипольным взаимодействиям представляет расходящийся ряд [3, 4]. Теряется аддитивность дисперсионных сил. Следует отметить, что эффекты искажения гейтлер-лондоновских атомных орбиталей резко возрастают при переходе к большим атомам и молекулам [3].

Если при расчетах адсорбционного потенциала в случае больших органических молекул применяется формула Кирквуда — Мюллера, которая справедлива для малых сферических молекул, то делается еще ряд грубых допущений: 1) предполагается, что поляризуемость α и диамагнитная восприимчивость χ атомов твердого тела те же, что и свободных атомов; 2) не учитывается анизотропия α и χ в сложных органических молекулах; 3) в случае графита не учитывается сильная зависимость χ от размеров кристаллита. Из сказанного следует, что применяемые для расчета W_p методы и расчетные формулы носят чисто эмпирический характер [2—4].

Первые наиболее подробные расчеты энергии дисперсионного взаимодействия простейших атомов с базисной плоскостью графита были сделаны в 1937 г. Баррером [5]. В течение последних 10 лет аналогичные расчеты проводятся А. В. Киселевым с сотрудниками для широкого класса раз-

личных молекул и обобщены под новым названием — молекулярная теория адсорбции (см., например, [6, 7]).

Не ограничиваясь простейшими молекулами, авторы распространили расчеты на сложные органические молекулы. Игнорируя отсутствие аддитивности на малых расстояниях, авторы вычисляли W_p путем суммирования силовых взаимодействий отдельных функциональных групп молекулы. Во всех случаях получалось хорошее, а иногда полное (до долей процента [7]) совпадение расчетных величин с экспериментом, что лишний раз указывает на эмпирический характер расчета. На эмпиризм подобных расчетов и широкий произвол в выборе констант, входящих в многоконстантное уравнение адсорбционного потенциала, указывают многочисленные теоретические и экспериментальные исследования (например, [8—12]. Все эти рассуждения могут быть отнесены и к случаю адсорбции полярных и неполярных молекул на ионных кристаллах, рассмотренной Орром [13] и недавно А. В. Киселевым и Пошкусом [14]. Во всех таких электростатических расчетах авторы не учитывали изменения электронной плотности, обязанные гибридизации орбиталей взаимодействующих атомов [8, 15, 16].

В принципе данные по потенциальной энергии взаимодействия W_p в системе адсорбент — адсорбат позволяют рассчитать гамильтониан системы $H(p, q)$ и с помощью известной формулы статистической механики вычислить свободную энергию системы:

$$F = kT \int \dots \int e^{-H(p,q)/kT} dp dq.$$

На значимость таких расчетов для теории адсорбции справедливо указывает А. В. Киселев [17]. Однако автор не прав, отмечая, что подобная задача «в общем виде даже не была поставлена». Это есть основной метод расчета статистической механики. Конкретные расчеты для адсорбции аргона и бензола на графите за 10 лет до аналогичных работ А. В. Киселева и Пошкуса [17] были выполнены в серии работ Хилла [18, 19]. Не говоря уже об отмеченном выше эмпирическом характере расчета W_p , а следовательно, $H(p, q)$ системы, на пути вычисления W_p лежит еще один принципиальный камень преткновения [10]. К сожалению, $\int \dots \int e^{-W_p/kT} dq$ не может быть разложен на произведения не зависящих друг от друга интегралов. Кроме того, даже простой интеграл типа $\int e^{-A/r^n} r^2 dr$ не может быть вычислен точно. Наиболее строгие пути расчета конфигурационного интеграла были даны Н. Н. Боголюбовым. Во всех работах [17—19] этот вопрос замалчивается.

В большинстве рассмотренных работ вычисленные величины W_p , F и энтропии адсорбции S сопоставляются с соответствующими экспериментальными величинами. При таком сопоставлении предполагается, что все изменения полной и свободной энергии и энтропии в системе адсорбент — адсорбат, вызванные адсорбцией, относятся только к адсорбированному газу. Большое количество экспериментальных исследований последних лет показывают, что возмущения, возникающие в твердых телах при физической адсорбции, не столь малы. Физическая адсорбция, в том числе и благородных газов, приводит к изменению поверхностной энергии твердого тела, к изменению размеров адсорбента [20, 21]. Спектроскопические и радиоспектроскопические исследования указывают не только на деформацию электронных оболочек адсорбируемых молекул, но и на существенные изменения в спектре атомов твердого тела, являющихся центрами адсорбции.

Все сказанное заставляет отказаться от рассмотрения адсорбционных взаимодействий как взаимодействий между независимыми системами. Происходящие при взаимодействиях на малых расстояниях искажения гейт-

лер-лондоновских орбиталей возможно учесть, если рассматривать систему адсорбент — адсорбат как единую квантовомеханическую систему подобно тому, как это делается в теории химической адсорбции. Первым приближением в таком подходе явилось бы приближение Хартри — Фока.

Расчеты адсорбционного взаимодействия молекулы бензола с графитом методом МО были выполнены Коутеcki [22]. Дальнейшее уточнение задачи путем учета эффекта корреляции между электронами (т. е. переход к методам теории многих тел) при данном уровне наших знаний о поверхности является преждевременным [23]. В принципе только многоэлектронный подход позволит последовательно рассмотреть вандерваальсово взаимодействие для всех расстояний, без предположений относительно перекрывания [3]. Из-за математических сложностей этот путь пока не реализован. Для практических задач наиболее целесообразно в настоящее время, по-видимому, использовать феноменологический путь.

Рассмотрим другой крайний случай — химическую адсорбцию, которая предполагает как крайние случаи образование ионных или ковалентных поверхностных химических соединений. Электронная теория хемосорбции [1] рассматривает хемосорбированные молекулы как некоторую поверхностную «примесь», создающую в энергетическом спектре поверхности свою систему энергетических уровней. Заселенности уровней в условиях равновесия определяются положением уровня Ферми на поверхности. В соответствии с этим электронная теория хемосорбции рассматривает две формы хемосорбции: нейтральную, слабую форму, когда связь молекулы с поверхностью осуществляется без участия свободных носителей решетки (ей соответствуют пустые уровни), и заряженную форму, при которой происходит локализация носителя на адсорбированной молекуле или вблизи нее (заполненные уровни). Однако такой чисто статистический подход [1] односторонен, поскольку он ничего не говорит о формах связи адсорбированной частицы с поверхностью и о положении их энергетических уровней в спектре кристалла. Нельзя не согласиться с автором работы [23], что из-за отсутствия сведений о спектре поверхности и его параметрах в настоящее время получены лишь общие сведения о хемосорбционной связи.

Возникает вопрос, а существуют ли надежные экспериментальные критерии, которые бы позволили четко разграничить две области адсорбции? По-видимому, таких критериев нет. Подобные критерии, как обратимость адсорбции, характерная область температур для данного вида адсорбции, величины начальных теплот адсорбции (Q_a^0), наличие или отсутствие активационных барьеров, не однозначны [1, 24]. Треппел [24] считает, что основное отличие физической адсорбции от химической заключается в том, что в последней имеют место электронные переходы между адсорбентом и адсорбатом. Этот критерий также не однозначен.

Согласно электронной теории хемосорбции, локализация свободных носителей вблизи адсорбированного атома или на нем приводит к заряджению поверхности относительно объема полупроводника. Последнее можно однозначно констатировать по изменению работы выхода $\Delta\phi$ и электропроводности полупроводника $\Delta\sigma$. Нейтральная (слабая) форма хемосорбции не изменяет $\Delta\sigma$, но, создавая дополнительный потенциальный барьер на поверхности, приводит к изменению $\Delta\phi$ (дипольная слагающая работы выхода [25]). Но физическая адсорбция полярных и сильно поляризующихся молекул также приведет к изменению $\Delta\phi$. Таким образом, в эксперименте по данным измерения $\Delta\phi$ мы не можем отличить физическую адсорбцию от нейтральной формы хемосорбции, хотя их теоретическое рассмотрение, согласно существующим представлениям, требует различных подходов.

Нам кажется весьма вероятным, что в ряде случаев при исследовании физической адсорбции мы по существу имеем дело с нейтральной формой

хемосорбции. Приведу пример из данных по адсорбции молекул O_2 и H_2O на атомно-чистой поверхности призматических граней графита [26]. При $300^\circ K$ адсорбция O_2 на атомно-чистой поверхности полностью необратима и $Q_a^0 \sim 100$ ккал/моль, что типично для химической адсорбции. При $77^\circ K$ изотерма полностью обратима и совпадает с изотермой адсорбции на окисленном образце; для обоих образцов $Q_a^0 \sim 7$ ккал/моль, что типично для физической адсорбции. В промежуточной области ($200^\circ K$) наблюдается обратимая адсорбция, но изотерма лежит значительно выше изотермы адсорбции на окисленном образце. Начальные значения $Q_a^0 \sim 40$ ккал/моль намного превышают возможный диапазон энергий физической адсорбции, но ниже теплот химической адсорбции. Вполне возможно, что связь возникает путем частичного затягивания электрона решетки на орбиталь молекулы кислорода (одноэлектронная связь [1]). Такая же квазихимическая связь наблюдалась при обратимой адсорбции воды на атомно-чистой поверхности графита, когда $Q_a^0 \sim 20$ ккал/моль, что намного превышает Q_a^0 для окисленной и гидратированной поверхности (11 ккал/моль). Следует отметить, что молекулы кислорода и воды приводят к обратимому уширению сигнала ЭПР от углеродных радикалов, что также может быть объяснено частичным затягиванием неспаренного электрона.

Рассмотрим случай адсорбции, сопровождающейся заряджением поверхности («заряженная форма адсорбции»). Ряд исследователей часто представляют электронный переход при хемосорбции как локализацию носителя непосредственно на адсорбированной частице с превращением ее в радикал или ионо-радикал. Однако такое рассмотрение значительно сужает представление об электронных процессах, происходящих в твердом теле. Поскольку адсорбент и адсорбат [1] рассматриваются как единая квантовомеханическая система, электронный переход в этом случае означает только переход носителя из одного энергетического состояния в другое, без указания геометрических параметров перехода. В общем случае максимум волновой функции локализованного электрона может не совпадать с хемосорбированной частицей. Последнее обстоятельство особенно вероятно для реальной дефектной поверхности.

При рассмотрении хемосорбции на регулярных атомах поверхности электронная теория хемосорбции обычно предполагает, что хемосорбированные частицы не изменяют спектр поверхностных состояний неадсорбционного происхождения [1], характеризуемых положением уровней в зоне E_i и сечениями захвата электронов (C_n) и дырок (C_p). При адсорбции непосредственно на дефекте теория [1] показывает, что может либо совсем исчезнуть локальный уровень дефекта, либо может измениться величина E_i . Однако такой путь не единственный. Даже при отсутствии взаимодействия непосредственно с дефектом кулоновские поля адсорбируемых молекул могут существенно изменить величины C_p/C_n и E_i дефекта [27, 28], превратив его в центр захвата. Такие поля могут быть созданы диполями, возникающими при нейтральной форме хемосорбции, а в некоторых случаях вызываться даже физической адсорбцией, когда адсорбируемые молекулы обладают большим дипольным моментом и большой поляризуемостью, а решетка — высокой диэлектрической проницаемостью ϵ .

Локализация носителя на таком дефекте означает переход «нейтральной формы» хемосорбции в «заряженную». Молекула, однако, сохранит свое валентно-насыщенное состояние. Таким образом, появление заряджения при адсорбции не всегда адекватно появлению ионо-радикальной формы хемосорбции.

Имеется много экспериментальных подтверждений, что адсорбция приводит к существенному изменению параметров поверхностных состояний неадсорбционного происхождения. Это проявляется в изменении скоро-

сти поверхностной рекомбинации s и заряда в быстрых q_{ss} и медленных q_{sm} состояниях (см., например, [27—29]).

В работах Быковой [30], Зарифьянца и Попика [31] было показано, что обратимая физическая адсорбция молекул O_2 и NO на PbS приводит к обратимым изменениям во временах жизни неравновесных носителей. Недавно Е. Н. Фигуровская обнаружила вполне измеримые обратимые изменения σ для рутила при адсорбции аргона. По-видимому, возникающие при физической адсорбции небольшие поляризованные диполи в атомах аргона из-за высокого значения диэлектрической проницаемости двуокиси титана (сегнетоэлектрик) могут существенно изменить параметры близлежащих дефектов, превратив их в центры захвата. Даже в случае идеальной поверхности эти диполи могут вызвать появление в решетке локальных поляризованных областей, в которых будут нарушены периодические изменения потенциала. Из сказанного следует, что электропроводность также не является однозначным критерием химической адсорбции. Адсорбция аргона на ионном кристалле (TiO_2) является классическим примером физической адсорбции. Однако наблюдаемая локализация носителей вблизи атомов аргона приведет к упрочению их связи с поверхностью и существенному изменению формы потенциальной кривой.

Можно привести пример, когда типичная химическая адсорбция, наоборот, не изменяет σ . Так, в начальной области адсорбции молекул O_2 и H_2 на атомно-чистой призматической грани графита, сопровождающейся выделением высоких теплот (100 ккал/моль), σ и φ не изменяются [32]. По-видимому, адсорбция в этой области связана непосредственно с заполненными поверхностными состояниями (вероятно, уровнями Шокли). Электроны, находящиеся в этих состояниях, принимают участие в образовании химической связи (карбонильная связь), при этом заряд поверхности, а следовательно, σ и φ не изменяются.

Вопрос о распределении волновой функции локализованного носителя относительно адсорбированной молекулы в принципе не может быть решен в рамках электрофизических исследований. Наиболее полная информация в этом направлении может быть получена из спектров электронного (ЭПР) и электронно-ядерного магнитного (ЭЯМР) резонанса и оптических спектров. Многообразие форм адсорбционной связи, естественно, не укладывается в узкие рамки классической физической и химической адсорбции. Известно много систем, в которых адсорбция обязана образованию связей с неспаренным электроном, донорно-акцепторных и дативных связей, а также многоцентровых делокализованных орбиталей.

В последнее время широкое распространение получило название специфическая адсорбция, которое, на мой взгляд, неудачно, поскольку по существу оно охватывает все виды адсорбции как физической, так и химической. Действительно, как убедительно показано в [20], даже классической низкотемпературной адсорбции свойственна некоторая специфичность. Разделение на специфическую и неспецифическую адсорбцию чисто условно и связано только с величиной возмущающих эффектов. Какие-либо строго теоретические или экспериментальные критерии такого разделения отсутствуют.

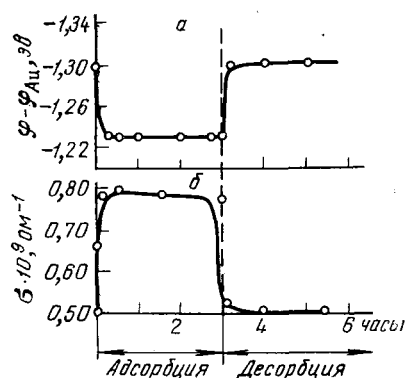
Рассмотрим один из наиболее важных примеров специфической адсорбции — адсорбцию на окислах, например воды. А. В. Киселев [33] и Жданов [34] считают, что единственным механизмом адсорбции воды на гидратированной поверхности окисла кремния является образование водородной связи. Исследования ИКС, ЯМР, а также теплот адсорбции не подтверждают эту точку зрения [35]. Нами [28, 29, 35] было показано, что в начальной области адсорбции на окислах Si , Ge , Ti , Zn , Cu протекает по донорно-акцепторному механизму ($Q_d^0 \sim 20-25$ ккал/моль). А. В. Киселев [33] считает, что координационные связи свойственны только переходным элементам. Однако с этим нельзя согласиться. Современная квантовая

химия и многочисленные экспериментальные данные показывают, что участие внутренних орбиталей в образовании химических связей характерно не только для типичных переходных элементов [36]. Рассмотрим для примера четвертую группу элементов. В углероде валентность 4 совпадает с координационным числом, начальные теплоты адсорбции воды на окисленной поверхности графита ~ 11 ккал/моль (две водородные связи) [26]. Однако уже в кремнии известны соединения, в которых координационное число возрастает до 6 (SiF_6). Недавно была экспериментально доказана возможность образования комплексов кремния с координационным числом 5 и 6 (sp^3d - и sp^3d^2 -гибридизации) и синтезирована рутилоподобная модификация SiO_2 [37]. Авторы работы [38] показали, что при созревании геля кремневой кислоты координационное число кремния меняется от 5,8 до 4. Следующий элемент — германий — входит в состав своих окислов как в четверной, так и в шестерной координации, комплексные соединения германия известны. Титан — типичный переходный элемент. Возникновение донорно-акцепторных связей особенно вероятно на поверхности. Координационная сфера поверхностных атомов всегда не насыщена. Известно много комплексов, лиганды которых представляют нейтральные молекулы (спирты, эфиры, аммиак, пиридин, CO и др.). Сюда же относится и огромное число органических молекул с сопряженными связями, способных образовывать π -комплексы.

Обнаружено [27—29, 35], что адсорбция указанных выше молекул на гидратированной поверхности окисных полупроводников (TiO_2 , Cu_2O , SnO , ZnO , V_2O_5 , PbO), а также на покрытых окисной пленкой германии и кремнии приводит к резкому изменению основных электрофизических параметров поверхности. Все эти молекулы адсорбируются как доноры, т. е. смещают потенциал поверхности Y_s в положительную область. При комнатной температуре образование на поверхности ионов H_2O^+ , NH_3^+ и т. д. мало вероятно из-за весьма высокой энергии ионизации. Молекулы связаны с поверхностью сравнительно слабо, длительная откачка при 20—100° С полностью восстанавливает исходное значение Y_s . Начальные теплоты адсорбции не превышают ~ 1 эв [39]. В качестве примера на рис. 1 приведены данные по обратимому изменению работы выхода $\Delta\phi$ и электропроводности $\Delta\sigma$ гидратированной n - TiO_2 (по данным Е. Н. Фигуровской) при адсорбции воды и десорбции. Теплоты адсорбции в этой области составляют $\sim 0,7$ эв.

Еще более трудно допустить образование ионов H_2O^+ при адсорбции воды на окисленной поверхности кремния или германия, что требует преодоления носителем огромного потенциального барьера, созданного высокоомной пленкой SiO_2 (GeO_2). Как видно из рис. 2, в начальной области заполнения наиболее резко возрастает потенциал поверхности Y_s , поверхностная проводимость $\Delta\sigma_s$ и уменьшается заряд в быстрых состояниях q_{ss} и скорость поверхностной рекомбинации s_{max} . В этой же области заполнения резко изменяется концентрация медленных состояний [29]. Из рис. 2 следует, что область наиболее значительных изменений этих параметров совпадает с областью высоких теплот адсорбции.

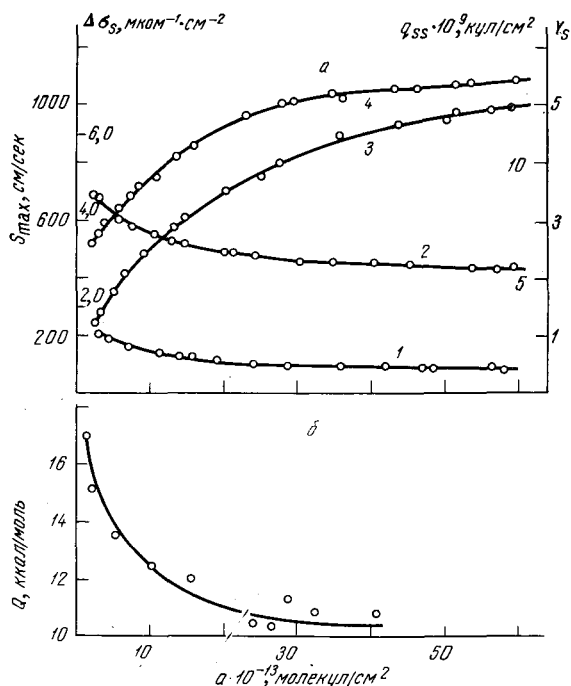
Наблюдаемые изменения Y_s , q_{ss} , s_{max} , $\Delta\phi$ и $\Delta\sigma$ не могут быть объяснены образованием водородной связи. Перераспределение электронной плотности, возникающее при водородной связи молекул воды с поверхностными ОН-группами как по величине, так и по знаку не может объяснить столь сильное заряджение поверхности [39]. Нам удалось объяснить все наблюдаемые изменения параметров возникновением донорно-акцепторных взаимодействий [28, 29, 39]. При этом типе связи неподеленная пара электронов лиганда будет затянута на свободную d -орбиталь атома акцептора (например, Si, Ge), который приобретет некий эффективный отрицательный заряд, а молекула лиганда — положительный. Образовавшийся диполь имеет чисто квантовомеханическую природу, соответствующий дипольный мо-



Р и с. 1. Изменение работы выхода (а) и электропроводности (б) при адсорбции и десорбции воды на TiO_2

Золотой электрод пассивирован полимером

Р и с. 2. Зависимость s_{\max} (1), q_{ss} (2), $\Delta\sigma_s$ (3), Y_s (4) (а) и теплот адсорбции (б) от концентрации адсорбированных молекул на реальной поверхности германия



мент может во много раз превосходить постоянный дипольный момент молекулы лиганда. Такая связь в общем есть один из видов нейтральной формы связи, рассматриваемой в электронной теории хемосорбции. Однако ее расчет из-за участия внутренних электронов представляет собой много-электронную задачу.

Координационная связь может существенно изменить внутрикристаллические поля в области атома акцептора. Так, в работе [40] наблюдали совершенно обратимые изменения спектра ЭПР от ионов Cr^{5+} при адсорбции воды, спирта и аммиака вследствие перехода тетраэдрической координации в октаэдрическую. Возникающие кристаллические поля могут изменять C_p , C_n и E_t близлежащих дефектов, превратив их в центры захвата, и нейтрализовать центры поверхностной рекомбинации. Локализация дырки вблизи атома акцептора будет увеличивать степень затягивания неподеленной пары лиганда. Последнее приведет к деформации молекулы и ослаблению ее внутримолекулярных связей. При соответствующих температурах молекула может претерпеть каталитическое превращение [39]. Таким образом, электрофизические измерения дают дополнительное подтверждение возможности донорно-акцепторных взаимодействий на гидратированной поверхности большого числа окислов. Совершенно ясно, что адсорбция по донорно-акцепторному механизму не может быть рассмотрена с позиций физической адсорбции, поскольку она вызывает существенные изменения в состоянии твердого тела.

Все сказанное заставляет критически пересмотреть традиционное деление адсорбции на физическую и химическую, специфическую и неспецифическую. В экспериментальных и теоретических исследованиях система адсорбент—адсорбат должна рассматриваться как единая система. Наряду с адсорбционными, спектроскопическими и радиоспектроскопическими исследованиями адсорбированного вещества для всестороннего изучения системы необходимо изучить изменения в самом твердом теле. Помимо электрофизических исследований особое значение приобретают исследования ЭПР и ЭЯМР, которые позволяют получить прямую информацию об изме-

нениях внутрикристаллических полей при адсорбции. Конечно, нарушение симметрии на поверхности сильно ограничивает применимость методов теории групп. Однако качественный подход возможен [41].

Л и т е р а т у р а

1. Ф. Ф. Волькенштейн. Электронная теория катализа на полупроводниках. М., Физматгиз, 1960.
2. Г. Гельман. Квантовая химия. М.—Л., ОНТИ, 1937.
3. O. Sinanogly. J. Chem. Phys., 33, 1212 (1960); 37, 191 (1962).
4. F. S. Brooks. Phys. Rev., 85, 92 (1952).
5. R. M. Barrer. Proc. Roy. Soc., A161, 476 (1937).
6. A. V. Kiselev. Discuss. Faraday Soc., 40, 205 (1965); D. P. Poshkus. Discuss. Faraday Soc., 40, 195 (1965).
7. А. В. Киселев. Ж. физ. химии, 35, 233 (1961); 41, 2470 (1967).
8. C. A. Coulson, L. Bourgelte. Trans. Faraday Soc., 53, 403 (1957).
9. A. D. Crowell, R. Steel. J. Chem. Phys., 34, 1347 (1961).
10. В. К. Семенченко. Ж. неорг. химии, 1, 1131 (1956).
11. E. A. Guggenheim. Elements of the kinetic Theory of Gases. N. Y., London, Pergamon Press, 1960, p. 79.
12. D. Cram. J. Phys. Chem., 64, 1089 (1960).
13. В. Дж. Опп. Усп. химии, 10, 474 (1941).
14. А. В. Киселев, Д. П. Пошкус. Ж. физ. химии, 32, 2824 (1958); 34, 2640 (1960).
15. Н. Д. Соколов. Усп. физ. наук, 57, 205 (1955); Докл. АН СССР, 58, 611 (1947).
16. Г. В. Цицишвили. Сообщ. АН ГрузССР, 26, 153 (1961).
17. А. В. Киселев. Вестник МГУ, 1, 3 (1962).
18. T. L. Hill. J. Chem. Phys., 16, 181 (1948).
19. T. L. Hill. J. Chem. Phys., 17, 775 (1949).
20. Д. Йетс. Сб. «Катализ. Новые физические методы исследования». М., «Мир», 1964, стр. 253.
21. S. Brunauer. Structure and Properties of Solid Surfaces. Chicago, Univ. of Chicago Press, 1953, p. 395.
22. Я. Коутецки, Й. Чижек. Ж. физ. химии, 36, 1508 (1962).
23. Я. Коутецки. Кинетика и катализ, 2, 319 (1961).
24. Б. Треппел. Хемосорбция. М., ИЛ, 1958.
25. Е. Н. Фигуровская, В. Ф. Киселев, Ф. Ф. Волькенштейн. Докл. АН СССР, 161, 1142 (1965).
26. Yu. A. Zarifianz, V. F. Kiselev, N. N. Leznev, O. V. Nikitina. Carbon, 5, 127 (1967).
27. А. В. Ржанов. Труды Физического института Академии наук СССР, 20, 3 (1963).
28. Р. В. Прудников, Ю. Ф. Новоточкий-Власов, В. Ф. Киселев. Физика тв. тела, 8, 12 (1966).
29. С. Н. Козлов, В. Ф. Киселев. Физика и техника полупроводников, 1, 568 (1967).
30. Т. Т. Быкова. Сб. «Электронные процессы на поверхности полупроводников». Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1967, стр. 181.
31. Ю. А. Зарифьянц. Настоящий сборник, стр. 110.
32. Г. Д. Демидович, В. Ф. Киселев. Ж. физ. химии, 41, 684 (1967).
33. А. В. Киселев. Ж. физ. химии, 40, 1979, (1966).
34. С. П. Жданов. Ж. физ. химии, 36, 2098 (1962).
35. M. M. Egorow, W. I. Kwiliwidze, V. F. Kiselev, K. G. Krassilnikow. Koll. Z., 212, 126 (1966); V. F. Kiselev. Z. f. Chem., 7, 369 (1967).
36. И. Б. Версукер, А. В. Аблов. Химическая связь в комплексных соединениях. Кишинев, «Штиинца», 1962.
37. С. М. Стишов, Н. В. Белов. Докл. АН СССР, 143, 951 (1962).
38. Е. М. Мицюк, А. К. Дорош и др. Коллоидн. ж., 27, 846 (1965).
39. В. Ф. Киселев. Докл. АН СССР, 176, 124 (1967).
40. В. Б. Казанский, Ю. И. Печерская. Кинетика и катализ, 4, 244 (1963).
41. М. Д. Глинчук, М. Ф. Дейген. Физика тв. тела, 4, 2521 (1962).

ДИСКУССИЯ

[Н. Н. Кавтарадзе] (Институт физической химии АН СССР, Москва). Установление экспериментальных и теоретических критериев явлений, в том числе физической и химической адсорбции, имеет не только специальное научное, но и методологическое значение. Известно, что дать определение предмета науки или ее отраслей, — значит отбросить все второстепенное, заслоняющее основное в предмете науки и мешающее увидеть и понять главное. С этой точки зрения физической адсорбцией можно назвать явление увеличения концентрации атомов или молекул одного вещества (адсорбата) на поверхности другого вещества (адсорбента), вызванное их электростатическим и дисперсионным взаимодействием, а химической адсорбцией — то же явление увеличения концентрации адсорбата на поверхности адсорбента, но связанное с их химическим взаимодействием: изменением или разрушением старых и образованием новых химических связей, приводящих к возникновению поверхностных соединений. Естественно, между этими крайними случаями межатомного и молекулярного взаимодействия возможны разнообразные переходные формы, например специфическая физическая адсорбция или обратимая, слабая хемосорбция.

Существование переходных форм адсорбции приводит нас к выводу, что четкой границы между физической и химической адсорбцией нет и что поэтому попытки ее установить, очевидно, бесплодны. Мы полагаем, что задача состоит не в пересмотре традиционного деления на физическую и химическую адсорбцию, а в изучении и выявлении особенностей переходных форм адсорбции, разумеется, при контроле вызываемых ими изменений состояния адсорбента различными методами, в частности электрофизическими.

Обратимся теперь к анализу состояния расчетно-теоретических работ. Как известно, при точном квантовомеханическом расчете системы адсорбат — адсорбент физические и химические силы, обусловленные в конечном счете одними и теми же силами взаимодействия электронов и ядер, должны получаться как частные значения одной и той же функции взаимодействия, взятые для различных межатомных и молекулярных расстояний.

Из-за математических трудностей строгий расчет такой многоэлектронной системы пока что невозможен. Поэтому исследователи, учитывая, вероятно, наличие многочисленных, эмпирически найденных закономерностей, указывающих на возможное существование несложных решений обсуждаемой задачи, пытаются найти их путем приближенных статистических и квантовомеханических расчетов. Используемые при этом методы зачастую опираются на интуитивные соображения (например, в случае физической адсорбции молекула адсорбата и решетка адсорбента рассматриваются как две независимые системы). В. Ф. Киселев приводит ряд подобных примеров и отмечает противоречия и упущения, к которым, мы

полагаем, неизбежно приводят упрощающие допущения. Однако возникает вопрос, насколько корректно предложение В. Ф. Киселева рассматривать в теоретических расчетах физической адсорбции систему адсорбат — адсорбент как единую квантовомеханическую систему, подобно тому, как это делается в теории химической адсорбции? Не приведет ли подобное предположение к утверждению, что во всех случаях мы имеем дело с хемосорбцией?

5 Э. Х. Еникеев (Институт физической химии АН СССР, Москва). Из доклада В. Ф. Киселева следует, что не только при хемосорбции (что давно установлено и считается ее характерным признаком), но и при физической адсорбции происходят сильные изменения в электронно-энергетическом спектре поверхности полупроводника. Принимается, что при слабой хемосорбции, когда, например, электрон адсорбированной частицы сильно затянут в кристалле, но еще не стал свободным, чтобы изменить электропроводность кристалла, последняя все-таки может измениться из-за электростатического взаимодействия образовавшегося большого диполя с соседними дефектами. Подобное высказывание ранее было сделано Ржановым [1] для объяснения влияния, как он полагал, физически адсорбированных молекул воды на некоторые электрофизические параметры поверхностных дефектов. В сообщении В. Ф. Киселева эта мысль подтверждена привлечением идеи Волькенштейна [2] о возможности образования больших дипольных моментов при слабой хемосорбции. Принятый механизм изменения проводимости перенесен на неспецифическую адсорбцию, когда дипольные моменты невелики (плечо диполя порядка размера атома).

Экспериментальные данные, которые, как полагает автор, подтверждают его соображения, можно разбить на две группы. К первой относятся данные по адсорбции паров воды на германии. О сильном влиянии адсорбции такого рода молекул (с неподеленной электронной парой) на электрофизические свойства поверхности германия (в том числе и на заряджение) известно давно, и в настоящее время этот факт ни у кого не вызывает сомнения, так как адсорбцию такого характера считают разновидностью хемосорбции, протекающей с образованием ион-радикалов. Новых экспериментальных данных, которые дали бы основание сомневаться в установившейся точке зрения, сообщение В. Ф. Киселева не содержит. Более того, идея заряджения поверхности под влиянием дипольного момента адсорбированной воды противоречит работам [3, 4], где установлено соответствие между изменением работы выхода и величиной изгиба энергетических зон именно для системы $\text{Ge} + \text{H}_2\text{O}$. Поэтому пока нет оснований говорить о механизме заряджения, индуцированного дипольным моментом. Нам удалось показать (стр. 111) возможность ионизации адсорбированных на германии молекул с высоким ионизационным потенциалом. Сильное возмущение энергетических характеристик соседних центров на поверхности в этом случае легче объяснить более мощным полем иона, чем диполя. Возмущение особенно велико, когда два иона D^+ и A^- находятся на смежных центрах. Такая модель объясняет и высокие энергии адсорбции молекул с неподеленной парой.

Противоречивой оказывается и вторая группа приведенных в сообщении В. Ф. Киселева данных, полученных при исследовании влияния адсорбции благородных газов на электропроводность двуокиси титана. В отличие от предыдущих, эти данные получены, по-видимому, впервые. Противоречие заключается в том, что адсорбированный в нейтральной форме кислород, который имеет большой дипольный момент, не оказывает влияния на электропроводность двуокиси титана (хотя это должно прои-

зойти по механизму заряжения, предложенному В. Ф. Киселевым), а адсорбция на той же двуокиси титана благородных газов с диполем, плечо которого должно быть порядка атомного размера (т. е. меньше, чем у кислорода, хемосорбированного по механизму слабой связи), оказывает заметное влияние на электропроводность. С другой стороны, известно, что благородные газы не оказывают влияния на электрофизические свойства поверхности полупроводников. Этот вопрос изучался в связи с тем, что в методике Фарнswortha [5] очистка поверхности полупроводника осуществляется бомбардировкой ионами аргона. По-видимому, проведенные В. Ф. Киселевым опыты с системой TiO_2 — благородный газ представляют какое-то исключение.

Поскольку исследование влияния неспецифической адсорбции на электронно-энергетический центр поверхности твердого тела представляет большой интерес, а данных еще мало, авторам следовало бы расширить круг твердых тел и газов, адсорбирующихся неспецифически. Желательно, чтобы в такие исследования включились другие коллективы. Следует при этом учитывать требования к чистоте газов — содержание химически активных примесей не должно превышать их содержания в остаточном газе ($\sim 10^{-6}$ мм рт. ст.).

Сделанные в статье В. Ф. Киселева выводы недостаточно обоснованы. Надо располагать более обширной информацией о влиянии неспецифической адсорбции на электрофизические свойства поверхности твердых тел. Это необходимо для того, чтобы, сопоставляя такого рода данные при исследовании адсорбции разного типа (включая хемосорбцию), понять, где имеется закономерность, а где — случайность.

Л и т е р а т у р а

1. А. В. Ржанов. Труды Физического института Академии наук СССР, 20, 3 (1963).
2. Ф. Ф. Волькенштейн. Электронная теория катализа на полупроводниках. М., Физматгиз, 1960.
3. I. Bardeen, S. R. Morrison. Physica, 20, 873 (1954).
4. В. Г. Литовченко, В. И. Ляшенко, О. С. Фролов. Сб. «Поверхностные свойства полупроводников». М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 147.
5. H. E. Farnsworth, R. E. Schlier, T. H. George, R. M. Burger. J. Appl. Phys., 29, 1150 (1958).

Д. П. Тимофеев (Институт физической химии АН СССР, Москва). В статье В. Ф. Киселева отмечается, что между физической и химической адсорбцией нет четкой границы и систему адсорбент — адсорбат следует рассматривать как единую квантовомеханическую систему. Однако этот путь, как отмечает В. Ф. Киселев, пока не реален. В настоящее время при анализе адсорбционных взаимодействий целесообразно использовать имеющиеся приближенные методы, что, разумеется, не исключает необходимости теоретических исследований по разработке более строгих методов расчета адсорбционных систем.

Г. В. Цицишвили (Институт физической и органической химии им. П. Г. Меликишвили АН Грузинской ССР, Тбилиси). Нет сомнения, что при адсорбционном взаимодействии происходит изменение как свойств адсорбата, так и свойств адсорбента. Известно, например, что дипольный момент молекул, составляющих газ, отличается от дипольного момента молекул, находящихся в жидкости. Это обусловлено тем, что на молекулу

7 в жидкости действует поле окружения («реактивное» поле). Выражение для напряженности этого поля в случае жидкостей было предложено Л. Онзагером. Использование определенной модели молекулы позволяет вычислить изменение ее полярности. В ряде случаев адсорбционного взаимодействия нельзя четко указать, имеем ли мы дело с физической (слабой или сильной) или химической адсорбцией, и поэтому необходимо иметь в виду особенность этих промежуточных явлений. Однако, учитывая, что при химической адсорбции осуществляются перераспределение химических связей, переносы зарядов и другие специфические для химических процессов явления, необходимо сохранить полезное разделение областей адсорбции на физическую и химическую.

А. В. Киселев (Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет; Институт физической химии АН СССР, Москва). Теория адсорбции газов на твердых телах должна развиваться на разных уровнях в зависимости от сложности системы и поставленной задачи. Наряду с применениями классической термодинамики, ограничивающейся установлением общих связей между макроскопическими свойствами системы и дающей численные решения только при введении дополнительных, часто эмпирических соотношений, например уравнений состояния, представлений об адсорбате как об однородной жидкости и т. п., важно развитие теории на молекулярном уровне для объяснения наблюдаемых эффектов и предсказания новых для адсорбентов разной природы и молекул различной геометрической и электронной структуры. Молекулярная теория адсорбции включает два этапа: молекулярно-статистическую обработку и введение потенциальных функций. Кроме этого она опирается на комплекс химических и физических методов исследования химии поверхности, характера взаимодействия и состояния адсорбционных комплексов.

Эти вопросы привлекают большое внимание практических работников. На международном симпозиуме по газовой хроматографии 1964 г. [1] треть программы была посвящена проблеме «эксплуатации молекулярных взаимодействий», так как эти взаимодействия определяют удерживаемый объем. Здесь задача молекулярной теории — создание основ для правильной ориентировки в выборе адсорбентов для конкретных разделений. Создание максимальной однородности поверхности стало требованием практики, которому уже удовлетворяют направленные синтезы графитированных саж, аэросилогелей, ряда непористых солей, пористых кристаллов, пористых полимеров и адсорбентов с модифицированной поверхностью. Требование чистоты и однородности адсорбентов распространяется на препаративное и многотоннажное разделение.

Комплекс химических и физических методов исследования адсорбентов включает использование структурных и различных порометрических методов, электронно-микроскопических методов, включая декорирование, изотопный обмен, газовую хроматографию, разные спектроскопические и электрофизические методы, модельные каталитические реакции, калориметрию. Только подробно изучив геометрию и химию поверхности, можно судить о ее способности к тому или иному взаимодействию с молекулами.

Что касается природы адсорбционных взаимодействий, то с квантово-механической точки зрения она едина, поскольку и твердые тела и молекулы адсорбата состоят из ядер и электронов. Однако целесообразно выделить и объединить следующие важные частные случаи.

Во-первых, это неспецифические взаимодействия, при которых молекулы полностью сохраняют свою химическую индивидуальность и лишь очень слабо возмущены. Неспецифическая адсорбция, молекулярные

кристаллы углеводов, атомные и углеводородные жидкости, соответствующие реальные газы представляют примеры состояний, определяемых этими взаимодействиями. ИК-спектры адсорбированных молекул и поверхностных групп почти не изменяются. Полуэмпирические аддитивные потенциальные функции для неспецифической адсорбции, молекулярных кристаллов, жидкостей и реальных газов являются удовлетворительным приближением, и на их основе можно успешно развернуть молекулярно-статистические количественные расчеты. Учет поворотной изомерии сложных молекул играет в них важную роль.

Во-вторых, это поверхностные химические реакции с образованием прочных связей, например реакции гидроксильированной поверхности окислов с галоидакилсиланами. При этом молекулы адсорбата полностью теряют свою химическую индивидуальность. Эти химические связи с адсорбентом можно отчетливо идентифицировать в ИК-спектрах и исследовать методами квантовой химии.

Эти два случая целесообразно противопоставлять и в настоящее время.

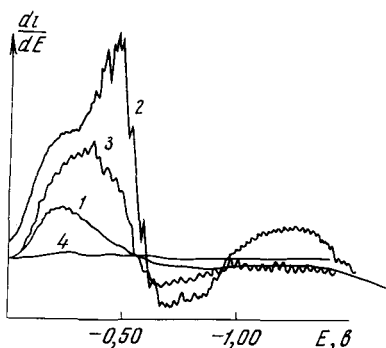
В-третьих, существует важная промежуточная область, когда взаимодействие носит преимущественно локальный и направленный характер, но химическая индивидуальность молекулы еще сохраняется или легко может быть восстановлена при нагревании, адсорбции вытеснителя и т. п. Сюда относятся водородная связь, π -комплексы и в предельном случае — взаимодействие с переносом заряда. Целесообразно назвать эти взаимодействия специфическими молекулярными, вкладывая в этот термин отмеченный ранее смысл (см., например, [2]). Эти взаимодействия вызывают столь сильные и отчетливые изменения в энергиях и в инфракрасных и электронных спектрах адсорбционных систем (иногда вплоть до появления спектров ЭПР), что квантовая химия может объяснить уже найденные и предсказать новые корреляции между этими экспериментальными величинами. Здесь важно исследование соотношения локальных и коллективных взаимодействий, изучение влияния акцепторных и донорных центров, природы адсорбции оптических изомеров. Надо попытаться развить молекулярно-статистическую теорию и здесь, основав ее на доступных спектроскопических данных, включая далекую ИК-область и ЯМР, на исследованиях теплоемкости и на хотя бы качественных указаниях квантовохимической теории.

Еще одно замечание по поводу представлений В. Ф. Киселева (стр. 93) и В. И. Квливидзе (стр. 222). Я никогда не писал, «что координационные связи свойственны только переходным элементам» (стр. 97). В. И. Квливидзе приписывает нам утверждения, что адсорбция происходит только на группах ОН поверхности кремнезема, однако известно, что С. П. Ждановым и нами исследована сильная химическая адсорбция именно на де-гидроксильированной поверхности. Яркий пример этого приводился Р. Э. Дзем и Б. В. Кузнецовым (стр. 178).

Л и т е р а т у р а

1. Gas Chromatography, 1964, Ed. A. Goldup. London, Institut Petroleum, 1965.
2. А. В. Киселев. Ж. физ. химии, 41, 2470 (1967).

В. Т. Быков, В. Ю. Глущенко (Дальневосточный университет, Владивосток). Несмотря на исключительное внимание, которое исследователи уделяли адсорбции кислорода на графитовых телах, часто представляется затруднительным однозначно ответить на многие вопросы о механизме и скорости адсорбции. Метод полярографии может оказаться здесь



Дифференциальные полярограммы

1 — фон; 2 — суспензия угля; 3 — суспензия сажи; 4 — суспензия угля и сажи после продувки их аргоном. Чувствительность прибора (a/mM): 1 — $4 \cdot 10^{-8}$; 2 — $2 \cdot 10^{-8}$; 3 — $1 \cdot 10^{-7}$; 4 — $1 \cdot 10^{-7}$

очень полезным. Он находит уже применение для анализа функциональных групп на поверхности углей и саж [1, 2]. Нами недавно показано [3], что этот метод может быть применен для исследования состояния адсорбированных на угле молекул.

Применялись активированный уголь марки ОУ и ухтинская канальная сажа. Уголь, отмытый в воде в течение двух суток, адсорбировал HCl ($0,7 \text{ мг-экв/г}$ при $c = 0,05 \text{ г-экв/л}$) и практически не адсорбировал $NaOH$. Поверхность сажи (в отличие от ОУ) кислая. Ее характеристика приведена в [4]. Полярографическим фоном служил $0,1 \text{ N}$ водный раствор $NaCl$. Из него же адсорбировался кислород. Дифференциальные полярограммы фона и суспензий угля и сажи в этом растворе (см. рисунок) сняты на капельном ртутном катоде при скорости поляризации $8,30 \text{ мв/сек}$. Полярограммы суспензий и фона сняты также после удаления кислорода из системы продувкой аргоном. Это позволило идентифицировать волны растворенного и физически адсорбированного кислорода. Кислород специально в систему не подавался, но растворы насыщались им до его естественной растворимости ($\sim 0,25 \text{ ммоль/л}$). Высоты пиков на полярограммах говорят о том, что во всех случаях была одинаковая равновесная концентрация кислорода.

Пики при потенциале $E = -0,20 \text{ в}$ относительно нас.к.э. отвечают восстановлению растворенного в воде кислорода. За потенциалы при $-0,42 \text{ в}$ (уголь) и $-0,32 \text{ в}$ (сажа) также ответствен молекулярный кислород, находящийся, однако, не в объемном растворе, а на поверхности. Если бы происходило восстановление функциональной группы на поверхности (химически связанным кислородом), то нельзя было бы удалить кислород простой продувкой системы инертным газом. В пользу этого довода говорит и то, что пики при $E = -0,42$ и $-0,32 \text{ в}$ появляются, если оставить суспензию угля или сажи в контакте с воздухом.

Таким образом, кислород, попадая на поверхность угля или сажи, поляризуется достаточно сильно и в равной степени для этих адсорбентов. Нельзя связать изменение потенциала восстановления кислорода с изменением рН раствора в результате ионного обмена: вплоть до рН 8,5 этот потенциал не зависит [5] от рН. В наших опытах значение рН не превышало 7,6. Взаимодействием кислорода с функциональными группами поверхности также трудно объяснить этот факт, так как эти группы, по-видимому, взаимодействуют с ионами электролита и гидратированы.

Как известно, по Льюису, кислота — это электроноакцепторный компонент системы; поэтому электронодонорные функции поверхности угля должны проявляться отчетливее, чем поверхности сажи. Другими словами, на саже должно [6] наблюдаться смещение потенциала восстановления кислорода в анодную сторону по сравнению с углем. Уже в самом акте физической адсорбции кислорода заложены те различия, которые приведут в итоге к появлению основных (уголь) или кислых (сажа) кислородсодержа-

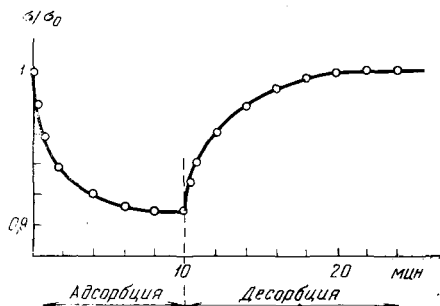
щих функциональных групп. Мы употребляем здесь понятие физической адсорбции в известной мере условно. В самом деле, по признаку полной десорбции молекулярного кислорода с поверхности угля и сажи — это вандерваальсова адсорбция, без перекрытия орбиталей. С другой стороны, изменение потенциала восстановления кислорода говорит о том, что он оказывается частично восстановленным в результате такой адсорбции, что означает увеличение вероятности обобществления электронного облака молекулы кислорода и решетки адсорбента на малых расстояниях. Эта вероятность для системы уголь — кислород в силу повышенных электронодонорных свойств поверхности угля больше, чем для системы сажа — кислород. Различие между $\Delta E_{1/2}$ кислорода на угле и саже слишком велико (~ 100 мВ), чтобы можно было связать это изменение лишь с разной энергией взаимодействия его молекул на обоих адсорбентах. Можно думать, что это различие (см. [7]) связано с различием в турбостратной структуре угля и сажи, что, в свою очередь, приводит к наличию большего числа «электронных ловушек» и большому недостатку электронов в π -зоне для сажи.

Л и т е р а т у р а

1. J. V. Hallum, H. V. Druschel. J. Phys. Chem., 62, 110 (1958).
2. T. Seero, H. Gendso, M. Itaru. J. Chem. Soc. Japan, 84, 212 (1963).
3. В. Т. Быхов, В. Ю. Глуценко. Ж. физ. химии, 42, 282 (1968).
4. А. В. Киселев, Н. В. Ковалева, В. В. Хлопина. Ж. физ. химии, 39, 2982 (1965).
5. И. Е. Яблокова, В. С. Багоцкий. Докл. АН СССР, 85, 599 (1952).
6. M. Schikata, I. Tachi. Coll. Czech. Chem. Comm., 10, 368 (1938).
7. A. Marchard. Compt. rend., 256, 3070 (1963).

Е. Н. Фигуровская (Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, физический факультет). В основе теории физической адсорбции лежит предположение об инертности адсорбента в процессе адсорбции. При теоретических расчетах [1] энергии адсорбции предполагают, что энергетический спектр поверхности твердого тела не изменяется. Экспериментальные данные последних лет делают такое предположение сомнительным (например, [2,3]). Нами (при участии В. В. Муриной) исследовалось влияние сорбции инертных газов (аргон, ксенон) на электропроводность поликристаллической высокодисперсной двуокиси титана (в модификации рутила), восстановленной в вакууме 10^{-6} мм рт. ст. при 500°C , адсорбционные свойства которой изучались ранее [4]. Рисунок характеризует кинетику изменения электропроводности TiO_2 в процессе адсорбции и десорбции спектрально-чистого ксенона при 300°K .

Кинетика изменения электропроводности (σ/σ_0) при адсорбции ксенона ($p = 0,1$ мм рт. ст.)



Изменения σ полностью обратимы. Аналогичные результаты получены для аргона.

Изменение σ полупроводниковых высокодисперсных адсорбентов при адсорбции может происходить как за счет заряжения поверхности и изменения концентрации носителей в области пространственного заряда, так и за счет возникновения барьеров между частицами. Сопоставление полученных данных с измерениями σ при адсорбции кислорода (нейтральная форма хемосорбции) [5], а также с измерениями σ в схеме переменного тока (1 кГц) дают основание утверждать, что в нашем случае имеют место оба фактора. Поскольку влияние адсорбции инертных газов на электропроводность полупроводника обнаружено впервые, были поставлены дополнительные опыты для проверки корректности эксперимента. Для этого изучалось влияние вводимых, точно измеряемых примесей кислорода до 10^{-5} мм рт. ст. парциального давления. Выяснилось, что адсорбция кислорода в данном случае приводила только к необратимым изменениям σ . Тепловые эффекты, вызванные изменениями теплопроводности газа, не дали заметного вклада в величину σ . Наши результаты приводят к выводу, что физическая «неспецифическая» адсорбция инертного газа при комнатной температуре приводит к изменению электронного спектра поверхности двуокиси титана.

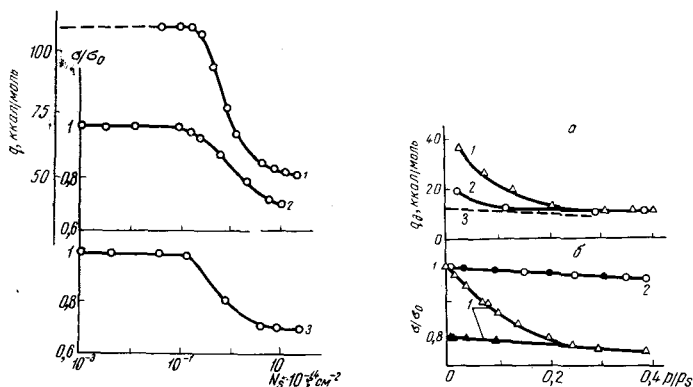
Этот эффект можно интерпретировать так: адсорбированный атом инертного газа поляризуется в поле поверхности рутила ($\sim 10^6$ CGSE/см, по данным [6]). Возникший индуцированный диполь приводит к появлению области поляризации на поверхности кристалла, что в случае дефектной поверхности влечет за собой изменение параметров близлежащих дефектов: положения в зоне, сечения захвата. Эти дефекты становятся центрами захвата электронов, что приводит к изменению σ . Следовательно, энергетический спектр поверхности при адсорбции ксенона изменяется.

Обнаруженный эффект заставляет серьезно задуматься о правомерности известных представлений теории физической адсорбции. Действительно, локализация носителей вблизи адсорбированной частицы существенно изменит глубину минимума потенциальной кривой, рассчитанной из теории дисперсионных сил. Поляризованный атом изменяет параметры дефекта, но сам заряженный дефект в свою очередь может изменить электронное состояние адсорбированной частицы. Для решения задачи необходимо рассматривать систему адсорбат — адсорбент как одну квантовомеханическую систему, как это делается в электронной теории хемосорбции [7].

Л и т е р а т у р а

1. П. Бройер, А. А. Лопаткин. Настоящий сборник, стр. 23.
2. Д. Йетс. Сб. «Катализ. Новые физические методы исследования». М., «Мир», 1964, стр. 253.
3. П. А. Ребиндер. Поверхностно-активные вещества. М., «Знание», 1961.
4. Е. Н. Фигуровская, В. Ф. Киселев. Докл. АН СССР, 175, 1336 (1967).
5. Е. Н. Фигуровская, В. Ф. Киселев, Ф. Ф. Волкешштейн. Докл. АН СССР, 161, 1142 (1965).
6. J. J. Cherrick, A. C. Zettlemoyer, F. H. Healey, G. J. Young. Canad. J. Chem., 33, 251 (1955).
7. Ф. Ф. Волкешштейн. Электронная теория катализа на полупроводниках. М., Физматгиз, 1960.

§ **О. В. Никитина** (Научно-исследовательский институт шинной промышленности, Москва). Одним из основных критериев хемосорбции, по мнению ряда исследователей, является наличие электронных переходов между твердым телом и адсорбируемой молекулой. Этот критерий, как было показано в [1], не однозначен. Фигуровской [2] показано, что адсорб-



Р и с. 1. Изменение энтальпии (1) и электропроводности (2, 3) при адсорбции кислорода (1, 2) и хлора (3)

Рис. 2. Изменение энтальпии (а) и электропроводности (б) при адсорбции воды на графите

1 — первичная адсорбция; 2 — вторичная адсорбция
Черные точки — десорбция

ция инертного газа на ионном кристалле, рассматриваемая всеми как классический пример физической адсорбции, создает на поверхности центры захвата, изменяет электропроводность σ , что формально свойственно химической адсорбции. Здесь рассматривается диаметрально противоположный случай, когда при заведомо химической адсорбции не происходит изменения σ .

Адсорбция кислорода на атомно-чистой поверхности графита при комнатной температуре полностью необратима и в начальной области заполнения сопровождается выделением высоких теплот. При этом происходит образование кислородных поверхностных комплексов, подтверждаемое химическим анализом [3]. На рис. 1 приведены дифференциальные теплоты адсорбции q_d кислорода, по данным Ю. А. Зарифьянца, и изменения σ при адсорбции кислорода и хлора в зависимости от количества адсорбированного газа (числа атомов на 1 см^2 реакционноспособных призматических граней графитовых кристаллитов). В области заполнения до $\sim 10^{13} \text{ см}^{-2}$ значение σ не меняется. Формально, учитывая лишь постоянство σ и не зная данных по теплотам адсорбции, можно сказать, что происходит физическая адсорбция. Напротив, зная данные по высоким теплотам адсорбции (см. рис. 1, кривая 1) и данные химического анализа, можно утверждать, что в этой области заполнения происходит типичная химическая адсорбция. Как объяснить эти, на первый взгляд, взаимоисключающие явления? В начальной области адсорбция происходит на заполненных поверхностных состояниях. Таковыми являются разорванные σ -связи, захватившие из π -зоны свободные электроны [4]. Такие электроны принимают участие в образовании насыщенных химических поверхностных соединений (карбонильных групп). Заряд поверхности при этом не меняется. Дальнейшая адсорбция протекает уже на других поверхностных состояниях и сопровождается локализацией электронов и изменением величины σ . Аналогичная картина наблюдается при адсорбции молекулярного хлора (см. рис. 1, кривая 3). Таким образом, в случае реальной поверхности, когда адсорбция непосредственно протекает на ионизированных дефектах, данные по электропроводности не являются однозначным критерием химической адсорбции.

Помимо двух крайних случаев (физической и химической адсорбции) существуют еще и промежуточные. Адсорбция воды на атомно-чистой

поверхности гранита частично необратима и в начальной области заполнения сопровождается выделением теплот до 40 ккал/моль (рис. 2, а, кривая 1) [3]. Если затем выдержать образец в насыщенном паре воды в течение 24 час, откачать воду при 25° С и снова снять изотерму вторичной адсорбции, то она окажется полностью обратимой [3]. В то же время значения q_d достаточно велики и составляют ~20 ккал/моль (см. рис. 2, а, кривая 2), что значительно превышает величину теплот адсорбции на гидратированной и затем окисленной поверхности графита, равную ~11 ккал/моль (см. рис. 2, а, кривая 3). Однако эти значения ниже, чем при адсорбции на атомно-чистой поверхности. Как и в случае адсорбции кислорода на атомно-чистой поверхности графита, первичная адсорбция паров воды в начальной области протекает на заполненных состояниях без изменения σ и с выделением больших теплот (см. рис. 2, б). В области более высоких заполнений адсорбция сопровождается изменением σ . При вторичной адсорбции величина σ практически не меняется. Величина σ_0 в этом случае принята равной значению σ после адсорбции и десорбции пара воды на атомно-чистой поверхности графита. Незначительные обратимые изменения σ объясняются возникновением и исчезновением барьеров в местах контактов между частицами.

В рамках чисто физической адсорбции объяснить полную обратимость адсорбции при наличии достаточно высоких теплот не удается. По-видимому, при адсорбции происходит частичное затягивание электрона решетки на адсорбированную молекулу с образованием слабой связи [5]. Подобные связи в теории ЭПР допускаются для объяснения обратимого уширения сигналов ЭПР от углеродных радикалов при адсорбции кислорода и паров воды.

Л и т е р а т у р а

1. В. Ф. Киселев. Настоящий сборник, стр. 93.
2. Е. Н. Физуровская. Настоящий сборник, стр. 107.
3. Yu. A. Zarifianz, V. F. Kiselev, N. N. Leznev, O. V. Nikitina. Carbon, 5, 127 (1967).
4. В. Ф. Киселев, О. В. Никитина. Докл. АН СССР, 171, 374, (1966).
5. Ф. Ф. Волькенштейн. Электронная теория катализа на полупроводниках. М., Физматгиз, 1960.

Ю. А. З а р и ф ь я н ц (Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, физический факультет). Теоретическое рассмотрение адсорбционного взаимодействия исходит из наличия термодинамического равновесия в системе адсорбент — адсорбат. При этом считается естественным, что электронный ансамбль диэлектрика или полупроводника также находится в тепловом равновесии с решеткой. Однако в реальных кристаллах очень важную роль играют также неравновесные процессы, связанные с отклонением концентрации свободных носителей от равновесной за счет тепловых флуктуаций или под действием внешнего возбуждения (света, электрического поля и т. д.). В обоих случаях образуется пара электрон — дырка, которая странствует по решетке до тех пор, пока не происходит их рекомбинация на каком-нибудь центре, обладающем достаточной вероятностью захвата обоих типов носителей. Выделяющаяся при этом энергия либо передается решетке, либо уносится фотоном.

Обратимой физической (в традиционном смысле слова) адсорбции часто сопутствуют весьма интересные явления. Установлено, что при адсорбции паров воды (и некоторых других полярных молекул) на гидратированной поверхности германия происходит снижение скорости поверхностной рекомбинации в несколько раз («эффект нейтрализации») [1]. Особенно интересные результаты наблюдений описаны в [2], где обнаружено обратимое

влияние низкотемпературной адсорбции кислорода (при 77°K) на параметры центров захвата носителей на поверхности PbS и сигналов ЭПР от поверхностных состояний в циклах адсорбция — десорбция при 77°K . В наших работах [3] показано, что при адсорбции воды на окисленной и гидратированной затем поверхности PbS наблюдаются изменения параметров поверхностных центров захвата. Недавно обнаружено взаимодействие адсорбированных молекул воды с неравновесными носителями, возникающими при освещении окиси алюминия, приводящее к их фотодиссоциации [4]. В работах [5—7] неоднократно отмечалось, что выпуск паров воды приводит к частичному или полному гашению люминесценции, например окиси цинка.

Процессы захвата неравновесных электронов и дырок поверхностными центрами служат своеобразным индикатором характера силового взаимодействия адсорбированных молекул с полем адсорбента. Заметим, что здесь не идет речь о хемосорбции, при которой происходит частичный или полный перенос зарядов. Однако, как показывает опыт, даже при вполне обратимых адсорбционных процессах (с характерными для физической адсорбции теплотами) происходит возмущение электрического поля адсорбента. Источником возмущающего действия считают либо электрическое поле диполя молекулы воды [1], либо более сложное координационное взаимодействие [8].

Как показал теоретический расчет [9], дипольная молекула может изменить энергетический спектр адсорбента при характеристических длинах $10^{-7} - 10^{-6} \text{ см}$, которые существенно превышают равновесные расстояния, обычно принимаемые в расчетах теории адсорбции. Адсорбированная молекула взаимодействует фактически с ею же возмущенным электрическим полем адсорбента, т. е. находится в самосогласованном поле. В этом смысле задача о выяснении механизма физической адсорбции эквивалентна в своей постановке аналогичной задаче для хемосорбции [10]. Во всяком случае, допущение о независимости поля адсорбента от адсорбированной фазы, которое делается в теории физической адсорбции, в свете изложенных экспериментальных данных становится принципиально недопустимым.

Л и т е р а т у р а

1. А. В. Ржанов. Труды Физического института Академии наук СССР, 20, 3 (1963).
2. Т. Т. Быкова. Физика тв. тела, 8, 952 (1966).
3. Ю. А. Зарифьянц, Ю. В. Попик. Ж. физ. химии, 40, 1358 (1966).
4. В. А. Котельников. Докл. АН СССР, 174, 1366 (1967).
5. Г. П. Пека. Физика тв. тела, 5, 2017 (1963).
6. G. Oster, M. Yamamoto. J. Appl. Phys., 37, 823 (1966).
7. К. В. Таганцев, А. Н. Теренин. Оптика и спектроскопия, 2, 355 (1957).
8. Р. В. Прудников, Ю. Ф. Новоточкий-Власов, В. Ф. Киселев. Физика тв. тела, 8, 2458 (1966).
9. Ю. А. Курский. Физика тв. тела, 4, 2620 (1962); 6, 1485 (1964).
10. Ф. Ф. Волькенштейн. Электронная теория хемосорбции на полупроводниках. М., Физматгиз, 1958.

Э. Х. Еникеев (Институт физической химии АН СССР, Москва). Адсорбцию молекул с неподеленной электронной парой часто выделяют в отдельную область, промежуточную между физической и химической адсорбцией. С помощью методик эффекта поля (при синусоидальном напряжении) и измерения электропроводности σ германия было количественно исследовано зарядение поверхности при адсорбции таких молекул. Обнаружено, что адсорбция паров воды, изопропилового спирта, муравьиной кислоты, пиридина увеличивает потенциал поверхности ϕ_0 на 0,1—0,25 в. Так как

адсорбция перечисленных молекул вызывает заряджение поверхности, то можно применить методы, развитые в [1, 2]. Приравнявая плотность заряда адсорбированных частиц их концентрации N , которая выражается уравнением

$$N = \frac{APN_{\Pi}}{1 + AP},$$

где

$$A = \frac{1}{kT} \exp \{f_g + f_s - f^+ - \mu\},$$

получим изотерму заряджения

$$\varphi_0 \equiv \mu - \mu_i = \frac{2}{3} \ln \left\{ \frac{A(\mu_i)P N_{\Pi}}{2n_i L_i + C} \right\}. \quad (1)$$

Здесь f_g и f^+ — стандартная свободная энергия (ССЭ) молекул в газовой фазе и в адсорбированном состоянии; N_{Π} и f_s — концентрация и ССЭ центров адсорбции; μ — расстояние от уровня Ферми на поверхности до верха валентной зоны (все энергии выражены в единицах kT); n_i , L_i — концентрация электронов и длина Дебая в собственном германии; C — константа, учитывающая, что часть электронов, поставляемых адсорбтом, оседает в ловушках и не принимает участия в заряджении; μ_i — положение уровня Ферми в собственном германии. Уравнение (1) удовлетворительно описывает данные по зависимости уровня Ферми от давления адсорбата, но ничего не говорит об энергетике адсорбции и заряджения.

Представим в первом приближении энергию образования комплекса с переносом заряда в виде разности $J_D - E_{af} - B$, где J_D — ионизационный потенциал донора; E_{af} — сродство акцептора (центра адсорбции) к электрону; B — взаимная электростатическая энергия комплекса D^+A^- относительно D^0A^0 . Так как значение J_D , например для воды, велико, E_{af} и B должны быть достаточно большими, чтобы комплекс мог существовать. В атомах германия значения энергии пустых $4d$ -орбит близки к значениям для $4p$ -орбит. Поэтому можно ожидать, что германий способен образовывать донорно-акцепторные связи с молекулами, обладающими неподеленной парой, что и было обнаружено ранее [3]. Способность к образованию таких связей должна быть выше у атомов германия, связанных с акцептором, например с молекулой кислорода (E_{af} больше). Экспериментально это проявляется в увеличении коэффициента пропорциональности с 0,98 до 1,3 при адсорбции воды в присутствии молекулы кислорода, что близко к теоретически ожидаемой величине $4/3$, получаемой при предположении, что на одном атоме германия адсорбируются две молекулы воды, образуя одно донорное состояние.

Из полученных нами данных следует, что энергетические уровни распределены непрерывно по всей запрещенной зоне E_g по экспоненциальному закону

$$\frac{1}{q} Q(\mu, T) = -C(T) \exp [\alpha(\mu - \mu_i)]$$

и симметрично относительно середины E_g . С ростом заполнения поверхности молекулы воды (при росте p_{H_2O} или снижении температуры образца) энергетические уровни смещаются к краям зон. Эти данные можно объяснить следующим образом. Полный заряд реальной поверхности в отсутствие поля определится разностью $\sum_i (N_{D_{is}} - N_{A_{is}})$ больших кон-

центраций ($\sim 10^{13} - 10^{14} \text{ см}^{-2}$) заряженных дефектов-доноров и акцепторов. Естественно предположить, что эти дефекты-ионы при столь высоких плотностях влияют друг на друга не только через изменение

концентрации электронно-дырочного газа (т. е. зарядение поверхности), а непосредственно. Поэтому следует ожидать, что они распределяются на поверхности не равномерно, а группируются в парные комплексы-квазимолекулы (D^+A^-). Подвижный донор будет притянут акцептором (например, дефектом, содержащим кислород), если он попадает в область влияния последнего.

Для германия радиус взаимодействия $r \simeq q^2/\epsilon kT \sim 50 - 100 \text{ \AA}$. Так как поле соседнего иона уменьшает вероятность захвата носителей тока из зоны, наблюдается симметричное подтягивание уровней к краям E_g . В отсутствие вырождения и в том случае, если можно пренебречь вкладом возбужденных состояний, положение локального уровня в запрещенной зоне определяет электронную часть ССЭ адсорбированной частицы. Чем ближе может подойти D^+ к A^- , тем сильнее энергия адсорбции. Этот вклад в энергию адсорбции должен учитываться независимо от ее изменения, наблюдаемого при сближении уровня Ферми с фиксированным дискретным уровнем. Приближенная оценка показывает, что кулоновская энергия взаимодействия разноименных ионов, расположенных на соседних центрах, при обычных температурах много больше kT ($\sim 0,5 \text{ эв}$ и выше).

Имеются и другие возможности для стабилизации комплекса, например в результате образования водородной связи, что в наших опытах определенно имело место. Таким образом, экспериментальная кривая зависимости захваченного заряда от энергии представляет собой функцию распределения поверхностных дефектов по энергиям, так называемый паспорт поверхности. Из наших данных следует, что эти дефекты по энергиям распределены по закону Больцмана.

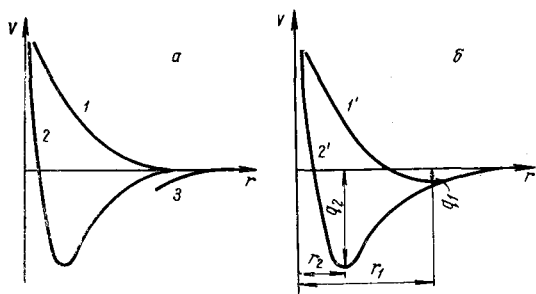
Л и т е р а т у р а

1. Ф. Ф. Волькенштейн. Электронная теория катализа на полупроводниках. М., Физматгиз, 1960.
2. Ш. М. Коган. Ж. физ. химии, 33, 156 (1959).
3. M. Green, K. H. Maxwell. J. Phys. and Chem. Solids, 11, 915 (1960).

Ф. Ф. Волькенштейн (Институт физической химии АН СССР, Москва). Одно из представлений, имеющих широкое хождение среди физико-химиков, — это представление о существовании двух типов адсорбции (физической и химической), отличающихся своей природой. При этом предполагается, что существуют четкие критерии, по которым всегда можно экспериментально установить, с каким именно типом адсорбции мы имеем дело в каждом конкретном случае.

Вопрос о критериях физической и химической адсорбции имеет два аспекта: теоретический и экспериментальный. Иначе говоря, речь может идти, с одной стороны, о самом определении понятий — «физическая» и «химическая» адсорбция, а с другой стороны, о том, как экспериментально разделить эти два типа адсорбции. С теоретической точки зрения, говоря о взаимодействии посторонней частицы с решеткой адсорбента, следует различать область «малых» и «больших» расстояний. Малыми мы будем называть такие расстояния, при которых волновые функции адсорбированной частицы и решетки адсорбента заметно перекрываются. Под большими расстояниями будем понимать такие, при которых этим перекрыванием практически можно пренебречь.

В области малых расстояний взаимодействие между частицей и адсорбентом имеет обменную природу. Энергия взаимодействия V как функция расстояния r в зависимости от электронного состояния системы изображается кривыми 1 или 2, представленными на рисунке(а). Кривая 1



Зависимость энергии взаимодействия от расстояния

соответствует так называемым разрыхляющим состояниям. Обменное взаимодействие быстро уменьшается с расстоянием и в области больших расстояний обращается в нуль. Обратимся теперь к большим расстояниям. В этой области между частицей и адсорбентом действуют вандерваальсовы силы. Это силы притяжения. Энергия взаимодействия изображается на рисунке кривой 3. Вандерваальсовы силы являются плодом второго приближения теории возмущений. При переходе в область малых расстояний само понятие вандерваальсовых сил теряет смысл.

Складывая кривую 1 с кривой 3, получаем кривую 1' с неглубоким минимумом, изображенную на рисунке (б). Мы имеем здесь дело с физической (вандерваальсовой) адсорбцией. При сложении кривой 2 с кривой 3 получаем кривую 2' с одним глубоким минимумом, изображенную на том же рисунке (б). В этом случае мы имеем дело с химической адсорбцией. При этом всегда (см. рисунок (б)) $r_1 > r_2$ и $q_1 < q_2$. Таким образом, физическая или химическая адсорбция имеют место в зависимости от того, находится ли система соответственно в разрыхляющем или связывающем электронном состоянии. Отсюда следует, что 1) в одном и том же электронном состоянии не может быть одновременно физической и химической адсорбции, т. е. не может быть двух минимумов на одной и той же потенциальной кривой, как это иногда ошибочно представляют; 2) в системе, находящейся в нормальном состоянии, физическая (вандерваальсова) адсорбция вообще невозможна, если это нормальное состояние является связывающим. Она возможна только в тех случаях, когда нормальное состояние является разрыхляющим.

11. Существует ряд общепринятых экспериментальных критериев, по которым экспериментатор может отличить химическую адсорбцию от физической. Прежде всего — это теплота адсорбции. При химической адсорбции она существенно больше, чем при физической. Тем не менее тепловой эффект не может служить однозначным критерием. Если хемосорбция сопровождается диссоциацией молекулы, то выделяющаяся при адсорбции энергия может быть очень мала, хотя хемосорбционные связи для отдельных атомов могут быть достаточно прочными. Далее, энергия связи для той формы хемосорбции, которая в электронной теории называется «слабой» формой (электрически нейтральная форма), может приближаться по величине к той, которая характерна для физической адсорбции.

Следующий критерий — энергия активации. Часто считают, что хемосорбция всегда требует активации, в то время как физическая адсорбция всегда протекает без активации. Это неверно. Хемосорбция представляет собой реакцию соединения, которая протекает без активации, если образование хемосорбционной связи не требует разрыва связи внутри молекулы. Кроме того, возможны случаи, когда при физической адсорбции энергия активации отлична от нуля. Можно показать, что это имеет место, когда между адсорбированными частицами действуют силы отталкивания. Та-

ким образом, наличие энергии активации еще не свидетельствует о хемосорбции, в то время как ее отсутствие не является свидетельством физической адсорбции.

Еще один критерий, который стал выдвигаться в последние годы — влияние адсорбции на электропроводность. Часто считают так: если адсорбция вызывает изменение электропроводности, то происходит хемосорбция; если нет — физическая адсорбция. Этот критерий также не однозначен. Нейтральная форма хемосорбции никак не влияет на электропроводность. Адсорбция на заряженных дефектах, являясь заряженной формой хемосорбции, также может не влиять на электропроводность, поскольку общий заряд поверхности при хемосорбции может оставаться неизменным. В то же время адсорбированные по физическому механизму молекулы, поляризуясь при адсорбции и создавая своим полем неглубокие ловушки для свободных носителей (электронов и дырок), могут вызывать зарядение поверхности и тем самым приводить к изменению электропроводности.

Таким образом, общепринятые критерии физической и химической адсорбции при ближайшем рассмотрении не являются таковыми. В настоящее время не существует таких критериев, которые позволили бы экспериментально разграничить эти два типа адсорбции.

В. Ф. Киселев (Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, физический факультет). Экспериментальные факты, рассмотренные в настоящей дискуссии, ставят под сомнение один из основных постулатов теории физической адсорбции — инертность твердого тела. Обнаруженные эффекты изменения электронных свойств твердого тела при физической адсорбции малы, поэтому они часто оставались вне поля зрения исследователей. Однако пренебрегать этими эффектами нельзя, так как они играют важную роль, например в работе полупроводниковых приборов.

Поскольку эти эффекты малы, то их исследование требует весьма тщательного отношения, корректности и обоснованности эксперимента. В связи с этим я должен отметить, что условия эксперимента в работе Э. Х. Еникеева, доложенной здесь, не позволяют считать ее надежной. Использование метода эффекта поля в области, где, как было показано А. В. Ржановым, он неприменим, делает ее некорректной.

СПЕКТРОСКОПИЯ И АДсорбция. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АДсорбЦИОННЫХ СИСТЕМ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ ЦЕНТРОВ ФИЗИЧЕСКОЙ АДсорбЦИИ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

В. Н. ФИЛИМОНОВ

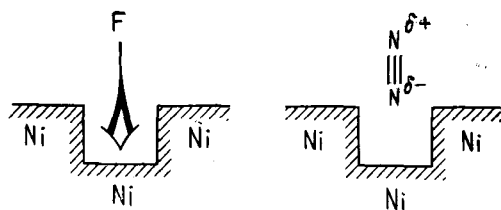
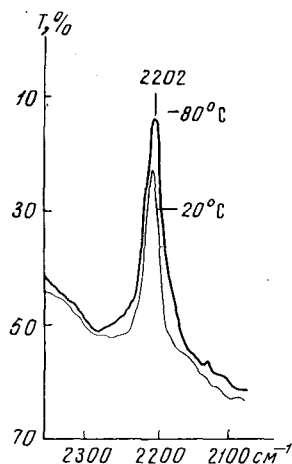
*Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова,
физический факультет*

Инфракрасная спектроскопия приобретает все большее значение в исследованиях химии поверхности, адсорбции и гетерогенного катализа как один из источников наиболее прямой и надежной информации о структуре поверхностных соединений и природе адсорбционных сил. Основная особенность этого метода, который впервые был распространен на исследование поверхностных явлений Терениным [1], состоит в том, что он дает возможность обнаруживать и изучать отдельные функциональные группы и химические связи молекул на поверхности твердого тела. Для исследования физической адсорбции, не сопровождающейся перестройкой и образованием новых валентных связей в молекулах, особое значение имеет высокая чувствительность внутримолекулярных колебаний к воздействию окружающей среды, что позволяет не только идентифицировать те или иные химические структуры, но и судить о деформациях, которым подвергается молекула при контакте с поверхностью адсорбента.

В нашем обзоре мы остановимся на использовании ИК-спектроскопии для выяснения природы центров физической адсорбции молекул. Мы оставляем в стороне вопросы применения этого метода к решению ряда других важных для физической адсорбции задач, таких, в частности, как исследование структуры кристаллической решетки адсорбентов, изучение свойств модифицированных поверхностей, выяснение ориентации и вращательной подвижности адсорбированных молекул (см. обзоры [2—5]).

ИНДУЦИРОВАННОЕ ИНФРАКРАСНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ И ПРИРОДА ЦЕНТРОВ ФИЗИЧЕСКОЙ АДсорбЦИИ АЗОТА НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ

Интенсивность полос поглощения инфракрасного колебательного спектра определяется величиной изменения электрического дипольного момента при соответствующих типах колебания молекулы. Поэтому частоты колебаний неполярных двухатомных молекул и частоты тех колебаний симметричных многоатомных молекул, которые не сопровождаются изменением дипольного момента, в обычных условиях в ИК-спектре не проявляются.



Р и с. 2. Схематическое изображение V_5 -центра и ориентация диполя, индуцированного в молекуле азота [11]

Р и с. 1. Полоса поглощения азота, адсорбированного на никеле при 20° и 80° С [11]

Известно, однако, что во внешнем электрическом поле или электрическом поле других молекул неполярные молекулы поглощают ИК-излучение в области своих запрещенных колебательных частот вследствие появления у них индуцированного дипольного момента, причем интенсивность такого индуцированного поглощения зависит от величины напряженности электрического поля [6].

Шепард и Йетс [7] впервые наблюдали ИК-поглощение, индуцированное электрическим полем поверхности адсорбента. Ими было обнаружено появление в спектре полосы основного колебания молекулы водорода при 4131 см^{-1} и некоторых запрещенных полос метана и этилена при физической адсорбции этих молекул на пористом стекле при -183°С . Измерив интенсивность полосы адсорбированного водорода и используя значение коэффициента поглощения полосы газообразного водорода, индуцированной внешним электрическим полем, авторы [7] оценили напряженность электрического поля, создаваемого поверхностью пористого стекла на расстоянии, соответствующем расстоянию адсорбированной молекулы водорода от поверхности. Найденное ими значение ($7 \cdot 10^6\text{ в/см}$) приблизительно на порядок меньше величины, которую дают теоретические расчеты для ионных кристаллов.

Физическая адсорбция азота на аэросиле при -100°С и давлении 760 мм рт. ст. также приводит к появлению индуцированного поглощения в области частоты основного колебания молекулы азота 2331 см^{-1} [8]. При адсорбции азота на металлах, нанесенных на аэросил или окись алюминия, появляется кроме того дополнительная полоса поглощения, расположенная для кобальта [9], никеля (рис. 1) [8—11], платины и палладия [11] соответственно при 2190, 2202, 2230 и 2260 см^{-1} . В отличие от полосы поглощения азота, адсорбированного на аэросиле, эта полоса может наблюдаться при более высоких температурах и значительно более низких давлениях азота. На никеле, например, при -100°С интенсивность полосы 2202 см^{-1} медленно уменьшается после откачки кюветы до $10^{-5}\text{ мм рт. ст.}$, при 30°С полоса наблюдается при давлении азота не ниже $10^{-2}\text{ мм рт. ст.}$ и достигает максимальной величины при давлении несколько десятков миллиметров ртутного столба. Эйшенс и Джекау [8], впервые обнаружившие полосу поглощения азота, адсорбированного на никеле, считают поэтому, что она не связана с физической адсорбцией азота, а принадлежит валентному колебанию связи азот — азот в структуре $\text{Ni}-\text{N}\equiv\text{N}^+$. Против отнесения этой полосы к индуцированному поглощению физически адсорбированных молекул, поляризованных поверхностью адсорбента, говорит, по их мнению, также высокая интенсивность полосы

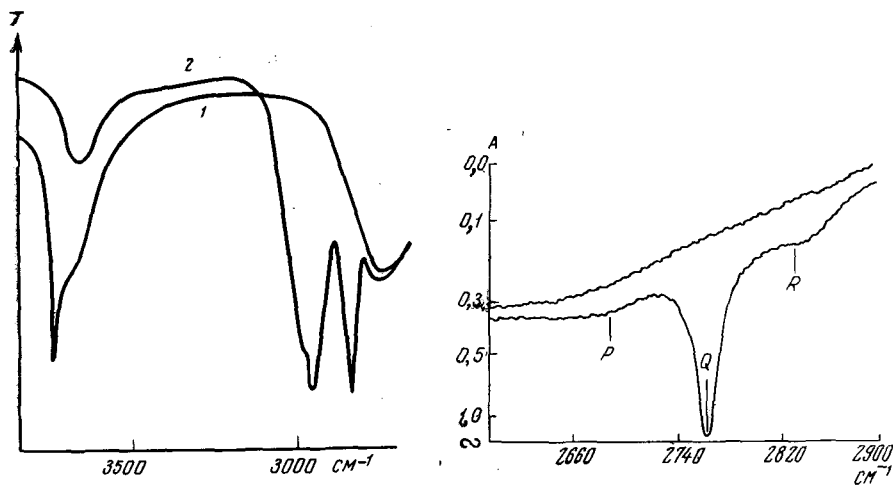
и значительное смещение ее относительно частоты колебания свободной молекулы азота.

Однако Хардевелд и Монтфорт [11], детально исследовавшие в последнее время ИК-поглощение азота, адсорбированного на никеле, платине и палладии, показали, что оно является результатом физической адсорбции азота на особых центрах поверхности металла. Эти авторы обнаружили, что адсорбция азота при комнатной температуре, приводящая к появлению полосы поглощения в области $2200\text{—}2260\text{ см}^{-1}$, не зависит от природы металла, но в то же время чрезвычайно чувствительна к размеру металлических частиц и может наблюдаться лишь на частицах диаметром от 15 до 70 Å. Последнее обстоятельство позволило авторам предположить, что адсорбция азота связана с существованием на поверхности металла центров, зависящих от размера кристаллов. Существование таких центров подтверждается различием в дифференциальной теплоте адсорбции азота на образцах с размером металлических частиц 110 и 19 Å, вычисленной из изотерм адсорбции. В то время как на первом образце теплота адсорбции медленно убывает от 4 до 2 ккал/моль, на втором образце она быстро падает от 12 до 5 ккал/моль и затем медленно уменьшается также до 2 ккал/моль. В соответствии с этим изменение энтропии адсорбции свидетельствует о том, что при малых покрытиях молекулы азота, адсорбируясь на образце с размером металлических частиц 19 Å, полностью утрачивают все поступательные и вращательные степени свободы, тогда как на образце с размером частиц 110 Å при тех же покрытиях молекулы азота обнаруживают значительную подвижность.

Рассмотрение моделей кристаллов разного размера и соответствующие расчеты показывают, что частицы металла, на которых происходит прочная адсорбция азота, сопровождающаяся появлением активной в ИК-спектре полосы, имеют на поверхности наибольшее число так называемых V_5 -центров, т. е. центров, будучи «адсорбированным» на которых атом металла имел бы контакт с пятью соседними атомами металла. Это в свою очередь позволяет прийти к выводу о том, что, несмотря на относительно высокую теплоту адсорбции и отсутствие подвижности, молекулы азота не образуют с атомами металла химической связи, а удерживаются на поверхности дисперсионными силами и сильным электрическим полем V_5 -центров, которое возникает в результате неполной компенсации электрических полей ядер и электронов атомов металла этих центров и поляризует адсорбированные молекулы (рис. 2). Дисперсионное взаимодействие молекул азота с V_5 -центрами должно быть более сильным, чем с плоской поверхностью кристалла, так как адсорбированная молекула взаимодействует в этом случае с большим числом атомов металла. Хардевелд и Монтфорт [11] считают, что высокую интенсивность и значительное смещение полосы поглощения физически адсорбированных молекул относительно частоты колебания свободной молекулы азота можно объяснить сильной поляризацией адсорбированных молекул электрическим полем V_5 -центров.

ГИДРОКСИЛЬНЫЕ ГРУППЫ ПОВЕРХНОСТИ ОКИСНЫХ АДсорбЕНТОВ

Для выяснения механизма физической адсорбции молекул на окисных адсорбентах большое значение имеет изучение их гидроксильного покрова, образующегося в результате гидратации поверхности окислов в процессе приготовления или хемосорбции паров воды. Поскольку гидроксильные группы, как было впервые показано Терениным с сотр. [12—14], могут быть непосредственно обнаружены на поверхности адсорбента по принадлежащим им полосам поглощения валентных колебаний связей ОН, ИК-спектроскопия позволяет получить прямые данные об образовании, стабильности, взаимодействии и других свойствах каждого из присутствующих на поверхности типа гидроксильных групп.



Р и с. 3. Спектр поглощения обычного (1) и метилированного (2) пористого стекла [15]

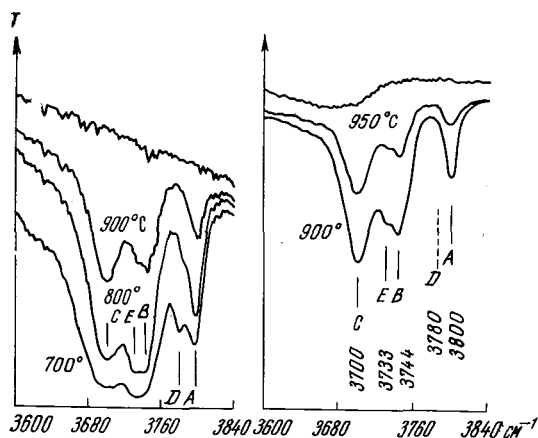
Р и с. 4. Вращательные *P*-, *Q*- и *R*-ветви полосы поглощения OD-групп аэрогеля окиси кремния [20]

Наиболее подробно исследован в настоящее время гидроксильный покров окиси кремния. Характерной особенностью всех кремнеземных адсорбентов (в том числе силикагеля, аэросила и пористого стекла [15–18]) является наличие в спектре узкой интенсивной полосы 3749 см^{-1} и налегающей на нее более широкой полосы $3680\text{--}3660\text{ см}^{-1}$. [Первая из этих полос обусловлена изолированными, не взаимодействующими между собой поверхностными OH-группами. Вторая полоса принадлежит поверхностным гидроксилам, связанным друг с другом водородной связью. Откачка адсорбентов при 400°C приводит к исчезновению полосы взаимодействующих OH-групп, в то время как полоса изолированных OH-групп медленно убывает в вакууме даже при 900°C . Полоса взаимодействующих гидроксидов особенно отчетливо проявляется в спектре после замещения изолированных OH-групп метоксильными путем нагревания адсорбента в парах метанола и последующей откачки [16]. В спектре обработанного таким образом пористого стекла (рис. 3) наблюдается одна полоса OH при 3680 см^{-1} и полосы поглощения метильной группы при 2965 и 2862 см^{-1} . Полоса деформационного колебания Si—OH лежит около 870 см^{-1} [19].

Пери [20], исследовавший в последнее время спектр аэрогеля окиси кремния, обнаружил наличие крыльев у полос поглощения поверхностных OH- и OD-групп (рис. 4). По мнению автора, эти крылья принадлежат вращательным *P*- и *R*-ветвям OH- и OD-полос, что говорит о квантованном вращении или крутильных колебаниях поверхностных гидроксидов. Расстояние между максимумами *P*-и *R*-ветвей позволило Пери определить угол Si — O — H, который оказался равен 113° . Низкая интенсивность крыльев по сравнению с центральной полосой (*Q*-ветвь), возможно, обусловлена тем, что вращательной подвижностью обладает лишь некоторая небольшая часть особым образом расположенных гидроксидов.

В спектре пористого стекла помимо полос силанольных групп может быть обнаружена также полоса поверхностных групп B—OH при 3703 см^{-1} [21].

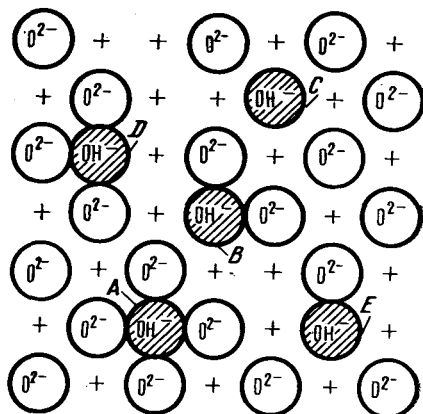
Гидроксильный покров окиси алюминия в отличие от окиси кремния имеет более сложное строение [22–24]. Спектр $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, дегидратированной нагреванием в вакууме при 700°C , имеет в области $3700\text{--}3800\text{ см}^{-1}$



Р и с. 5. Изменение спектра ОН-групп Al_2O_3 при повышении температуры отжига от 700 до 950° С [24]

Р и с. 6. Поверхность Al_2O_3 с различными типами ОН-групп [25]

Знаком «+» обозначены ионы Al^{3+} в нижнем слое



пять полос поглощения (рис. 5). Согласно Пери [25], эти полосы принадлежат изолированным поверхностным ионам OH^- , находящимся в контакте с различным числом ионов кислорода (рис. 6). Наиболее высокочастотная полоса приписывается ионам OH^- , которые окружены четырьмя ионами O^{2-} (эти ионы на рис. 6 обозначены символом А) и имеют поэтому наиболее сильно выраженный основной характер. Низкочастотная полоса приписывается ионам OH^- , которые не имеют контакта с ионами O^{2-} и обладают более сильными кислотными свойствами (ионы С на рис. 6). Остальные полосы относят к промежуточным типам поверхностных ионов OH^- . Такая интерпретация спектра подтверждается рассмотрением моделей поверхности окиси алюминия, которое показывает, в частности, что концентрация различных типов ионов OH^- изменяется по мере дегидратации поверхности так же, как интенсивность полос соответствующих гидроксильных групп.

Более гидратированные образцы окиси алюминия, которые не нагревались в вакууме выше 380° С, имеют помимо полосы изолированных гидроксидов в области 3750 см^{-1} , кроме того, полосы взаимодействующих ОН-групп — 3665 и 3560 см^{-1} [22].

Алюмосиликагель [26—28], содержащий до 25% Al_2O_3 , в отличие от природных алюмосиликатов [29—31], которые имеют сложный спектр в области частот валентных колебаний ОН, обнаруживает только одну интенсивную полосу поглощения ОН, совпадающую с полосой изолированных силанольных групп. Каких-либо полос, указывающих на наличие групп $\text{Al} - \text{OH}$, в спектре не наблюдается. Смешанные окислы $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ и $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ имеют полосы как изолированных, так и взаимодействующих ОН-групп, причем для $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ полоса изолированных ОН-групп несколько смещена в сторону низких частот относительно соответствующей полосы окиси кремния 3749 см^{-1} [32, 33].

До последнего времени вопрос о существовании гидроксильных групп на поверхности цеолитов оставался неясным. В первых работах [34, 35], посвященных исследованию спектров цеолитов, структурных гидроксидов на поверхности цеолитов обнаружено не было. Полоса около 3550 см^{-1} , наблюдавшаяся Сзиманским с соавторами [36] при содержании воды ниже 15% от насыщающего количества и отнесенная ими к поверхностным ОН-

группам, на самом деле, как показывает низкое значение частоты и присутствие в спектре полосы, характерной для деформационных колебаний молекул воды, должна быть приписана физически адсорбированной воде [37, 38]. Берч и Хэбгуд [37], исследовавшие спектры цеолитов типа LiX, NaX и KX при содержании воды, соответствующем одной молекуле на полость, пришли к выводу, что даже при такой низкой концентрации вода присутствует в цеолитах в виде адсорбированных молекул. Обнаруженную ими узкую полосу поглощения в области $3720\text{--}3650\text{ см}^{-1}$ (которая исчезала после откачки при 200°C и всегда сопровождалась присутствием в спектре широких полос 3400 и 3200 см^{-1} и полосы деформационных колебаний молекул воды) авторы отнесли к колебаниям свободных гидроксильных молекул воды. Эти молекулы взаимодействуют через атом кислорода с обменными катионами и одновременно через один из атомов водорода с ионами кислорода поверхности.

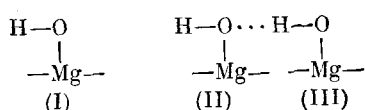
В последнее время рядом авторов [38—42] было, однако, установлено, что цеолиты содержат небольшое количество структурных гидроксильных групп, количество которых, по оценке Хэбгуда [39], составляет одна гидроксильная группа на 10 полостей и которые могут быть поэтому обнаружены лишь при исследовании спектров достаточно толстых образцов. В спектре фожазитов с одно- и двухвалентными катионами после откачки при $450\text{--}600^\circ\text{C}$ Картер с соавторами [38] наблюдал три полосы структурных OH-групп (рис. 7). Полосы $3750\text{--}3740\text{ см}^{-1}$ авторы приписывают группам Si—OH, полосу $3715\text{--}3685\text{ см}^{-1}$ — группам Al—OH и полосу в области $3660\text{--}3590\text{ см}^{-1}$, положение которой сильно зависит от катиона, — гидроксильным, атом кислорода которых расположен вблизи от катиона, но непосредственно с ним не связан. Энджел и Шеффер [40] считают, что последняя полоса принадлежит силанольным группам, образовавшимся в результате реакции протона с поверхностным атомом кислорода и перехода соседнего атома алюминия в трехкоординированное состояние. Эти авторы, исследовавшие спектры цеолитов X и Y, включая ряд в различной степени декатионированных Y-цеолитов, обнаружили, кроме того, дополнительную полосу поглощения около 3540 см^{-1} , интенсивность которой растет с увеличением дефицита катионов. Эта полоса, совпадающая по положению с полосой адсорбированной воды, но не исчезающая после длительной откачки при 500°C , была отнесена ими к структурным OH-группам, связанным друг с другом водородной связью. Энджел и Шеффер [40] установили также, что полоса 3745 см^{-1} в отличие от полосы около 3640 см^{-1} не изменяется при адсорбции NH_3 , HCN и других молекул и связана, таким образом, с OH-группами, которые недоступны адсорбирующимся молекулам, хотя H^+ и D^+ могут проникать к этим гидроксильным, вызывая их изотопное замещение. Жданов с соавторами [41] наблюдал появление полосы 3660 см^{-1} при откачке и нагревании NH_4 -фожазита и показал, что она связана со структурными OH-группами, образующимися в процессе термического декатионирования этого цеолита.

Гидроксильный покров двуокиси титана был впервые исследован Йетсом [43]. В спектре анатаза, подвергнутого нагреванию в вакууме при 350°C , автор наблюдал две полосы OH — при 3715 и 3675 см^{-1} , которые, по его мнению, могут быть связаны с гидроксильными, расположенными на разных гранях кристалла. В спектре рутила в аналогичных условиях Йетс обнаружил одну полосу OH при 3680 см^{-1} .

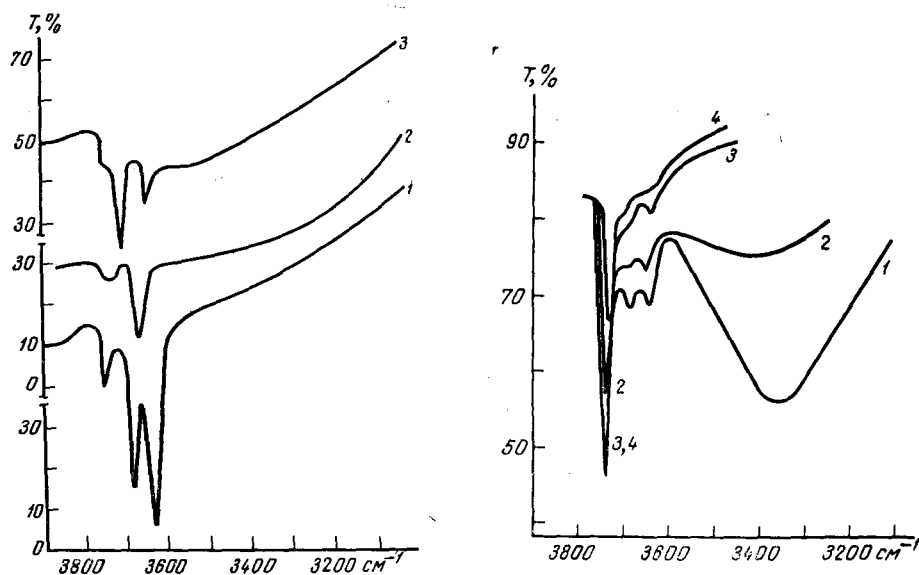
Льюис и Парфит [44] показали, однако, что длительная откачка рутила при 300°C приводит к расщеплению этой полосы на две с максимумами при 3690 и 3660 см^{-1} и появлению новой полосы при 3740 см^{-1} (рис. 8). Дальнейшая дегидратация образца сопровождается постепенным ослаблением двух первых полос и ростом полосы 3740 см^{-1} , которая уменьшается лишь после откачки при 600°C . Наличие трех полос OH в области $3740\text{--}3660\text{ см}^{-1}$, возможно, является результатом неоднородности поверх-

ности рутила, хотя полосы 3690 и 3660 см^{-1} могут принадлежать также гидроксилам, связанным друг с другом водородной связью.

Спектр поглощения ОН-групп окиси магния был исследован Андерсоном с соавторами [45] и Лисаченко и мною [46]. В спектре окиси магния наблюдаются три полосы ОН — при 3752 , 3710 и 3550 см^{-1} , которые после обработки образца D_2 или D_2O заменяются полосами ОD при 2745 , 2715 и 2640 см^{-1} (рис. 9). Полосу 3752 см^{-1} Андерсон с соавторами относит к ОН-группам, выступающим над кристаллической поверхностью окиси магния. Широкую низкочастотную полосу 3550 см^{-1} авторы приписывают гидроксилам, атом кислорода которых принадлежит поверхностному слою регулярной решетки окисла. Эти группы ОН возмущены взаимодействием с четырьмя атомами кислорода соседних ОН-групп первого типа. Полоса 3710 см^{-1} принадлежит, по их мнению, гидроксилам метастабильной поверхностной структуры окисла, возникающей во время гидратации образца. В работе [46] было дано несколько иное отнесение наблюдаемых полос, основанное на предположении о существовании на поверхности окиси магния трех следующих типов гидроксилов:

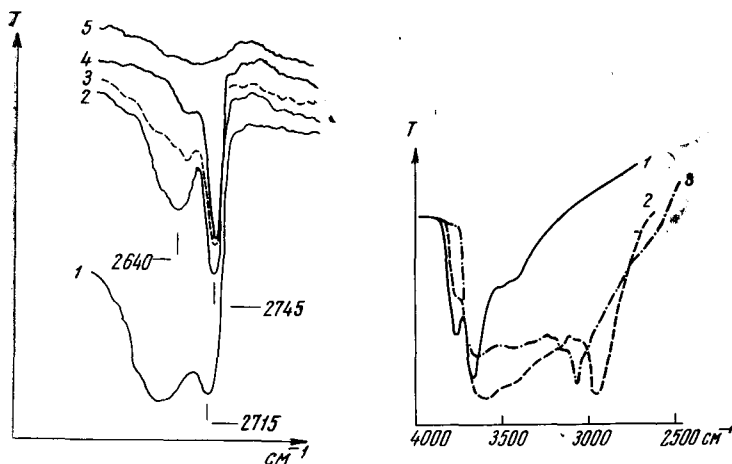


Наиболее высокочастотная полоса 3752 см^{-1} , исчезающая лишь после длительной откачки образца при 940°C , приписывается нами изолированным гидроксилам (I), не взаимодействующим с другими гидроксильными группами. Полосы 3710 и 3550 см^{-1} , интенсивность которых одновременно уменьшается на первых стадиях дегидратации, принадлежат, по нашему мнению, гидроксилам типа (II) и (III) соответственно, связанным между собой водородной связью.



Р и с. 7. Спектры поглощения ОН-групп цеолитов AgX (1), LiX (2) и KX (3) после откачки при 450°C [38]

Р и с. 8. Спектр рутила после откачки при 300° (1), 350° (2), 400° (3) и 450°C (4) [44]



Р и с. 9. Спектр OD-групп окиси магния после откачки при 150° (1), 320° (2), 430° (3), 520° (4) и 940° С (5) [46]

Р и с. 10. Спектр двуокиси циркония (1) и его изменение при адсорбции ацетона (2) и пиридина (3)

Двуокись циркония после откачки при 500° С, как было показано О. М. Оранской и мною, имеет в области частот валентных колебаний ОН узкие интенсивные полосы поглощения при 3750 и 3665 см^{-1} (рис. 10), принадлежащие, по-видимому, двум разным типам структурных гидроксильных групп.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОЛЕКУЛ С ГИДРОКСИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ И ДРУГИМИ ЦЕНТРАМИ АДсорбЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДОВ

Взаимодействию молекул с гидроксильными группами поверхности кремнеземных адсорбентов посвящено большое число исследований. Уже в первых работах А. Н. Терееина и сотр. [12—15, 26, 47] по ИК-спектроскопии адсорбированных молекул было показано, что в присутствии посторонних молекул полоса поглощения свободных ОН-групп окиси кремния смещается в сторону меньших частот и расширяется, причем эти изменения носят обратимый характер, и после откачки адсорбента полоса свободных ОН-групп поверхности снова восстанавливается. Таким образом было получено прямое доказательство того, что изолированные силанольные группы являются центрами физической адсорбции широкого круга различных по своему электронному строению молекул.

В таблице суммированы данные ряда авторов о понижении частоты основного колебания изолированных поверхностных силанольных групп при 3749 см^{-1} и его первого обертона при 7326 см^{-1} при адсорбции различных молекул. В примечаниях к таблице даны отрицательные значения логарифма константы основности $\text{pK}_\text{в}$ некоторых из этих молекул.

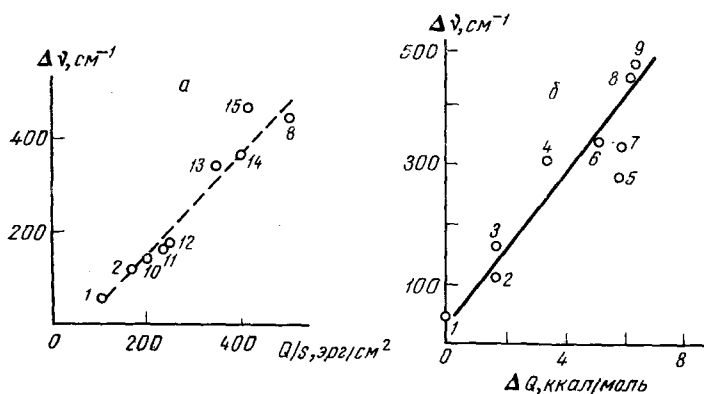
Постепенное увеличение сдвига полосы ОН при переходе от простых одно- и двухатомных молекул к насыщенным углеводородам, их галоидзамещенным и далее к ароматическим углеводородам и молекулам, содержащим атомы кислорода и азота, говорит об увеличении в этом ряду энергии взаимодействия молекул с гидроксилами поверхности. При этом следует, однако, иметь в виду, что энергия взаимодействия адсорбированной молекулы с гидроксильной группой может быть сложным образом связана с

Смещение основной и оберточной полос поверхностных силанольных групп при адсорбции различных соединений

Адсорбат	$\Delta\nu$		Адсорбат	$\Delta\nu$	
	3749 см^{-1}	7326 см^{-1}		3749 см^{-1}	7326 см^{-1}
Аргон	8 [48]		Нитрометан	160 [49]	160 [26]
Кислород	12 [48]	70 [47]	Диметилацетилен	240 [54]	
Перфторметан	15 [48]		Этилацетат	280 [49]	
Криптон	16 [48]		Ацетальдегид	290 [14]	
Ксенон	19 [48]		Бензальдегид	300 [15]	
Азот	24 [48]	70 [47]	Ацетофенон	300 [15]	
Метан	32 [48]		Метилметакрилат	300 [55]	
<i>n</i> -Гексан	45 [49]	70 [26]	Метилолеат	320 [56]	
Циклогексан	34 [48]	70 [26]	Ацетонитрил	320 [27]	
Четыреххлористое олово		90 [26]	Вода	330,	
Четыреххлористый углерод	40 [50]	100 [26]		60 [48]	
Хлороформ	48 [50]	120 [26]	Циклопентанон	340 [49]	
Дихлорметан	72 [50]		Фенол	345 [53]	1000 [26]
Хлорбензол		140 [26]	Ацетон	350 [15]	
Иодистый метил		150 [26]	Метанол	350,	
Хлорметан	106 [50]			130 [48]	
Бензол	106 [50]	230 [26]	Триметилкарбинол	435 [57]	
Двуокись серы	115 [51]		Диэтиловый эфир	460 [15]	
Толуол	120 [15]	300 [26]	Фуран	470 [49]	
Этилбензол	120 [15]		Дибутиловый эфир	485 [49]	
Окись углерода	130 [52]		Анилин	535 [53]	
<i>n</i> -Ксилол	139 [50]		Аммиак	800 [15]	
Нитробензол	150 [53]		Пиридин	850 [15]	
Мезитилен	156 [50]		Триметиламин	990 [49]	
			Диэтиламин	990 [50]	

Примечание. В работе [58] были определены константы rK_B для бензальдегида (21, 40), ацетофенона (20, 15), циклопентана (21, 5) и ацетона (21, 2). Аналогичные данные приведены в работе [59] для диэтилового эфира (17, 59), анилина (9, 42), аммиака (4, 75), пиридина (8, 77), триметиламина (4, 20) и диэтиламина (3, 07).

общей энергией взаимодействия молекулы с поверхностью адсорбента. Киселев с сотр. [57], исследовавший зависимость сдвига полосы силанольных групп поверхности $\Delta\nu$ от теплоты адсорбции молекул, показал, что $\Delta\nu$ приблизительно линейно увеличивается с теплотой адсорбции Q , если ее относить к площади той части молекулы S , которая специфически взаимодействует с гидроксилами (рис. 11, а). Для всех кислородсодержащих



Р и с. 11. Зависимость смещения полосы ОН-групп кремнезема от Q/S (а) и ΔQ (б) (при $\theta = 0,5$) для различных адсорбатов

1 — *n*-гексан; 2 — бензол; 3 — нитрометан; 4 — ацетонитрил; 5 — этилацетат; 6 — циклопентанон; 7 — ацетон; 8 — диэтиловый эфир; 9 — фуран; 10 — толуол; 11 — *n*-кислот; 12 — мезитилен; 13 — вода; 14 — метанол; 15 — триметилкарбинол [49, 58]

молекул эта площадь была выбрана равной площади, занимаемой молекулой воды (25 Å²), а для бензола и его алкилзамещенных — площадью молекулы бензола (40 Å²). Такой выбор S приблизительно равноценен предположению, что ароматические молекулы в отличие от кислородсодержащих могут одновременно взаимодействовать с двумя гидроксильными группами поверхности. Киселевым с сотр. [49, 58] было установлено, что существует приблизительно линейная зависимость между $\Delta\nu$ и разностью теплот адсорбции ΔQ на гидроксильрованной и сильно дегидроксильрованной поверхности кремнезема (рис. 11, б). Последняя зависимость указывает на то, что сдвиг полосы ОН приблизительно пропорционален той части теплоты адсорбции, которая обусловлена взаимодействием с гидроксильными группами, причем в этом случае в отличие от предыдущего предполагается, что каждая из молекул может взаимодействовать лишь с одним гидроксильным группой поверхности.

Сильное смещение полосы поверхностных силанольных групп при адсорбции кислород- и азотсодержащих соединений несомненно является результатом образования прочной водородной связи между адсорбированными молекулами и гидроксильными группами и свидетельствует о кислотном характере этих групп на окиси кремния. В работе [32] было показано, что смещение полосы ОН-групп силикагеля и некоторых других окислов при адсорбции ряда органических оснований из раствора увеличивается пропорционально величине pK_B для этих оснований. Следует, однако, отметить, что приведенные в этой работе значения $\Delta\nu$ для сильных оснований значительно отличаются от соответствующих данных, полученных при адсорбции молекул из газовой фазы. В последнем случае, как видно из таблицы, смещение полосы ОН также увеличивается с ростом основности адсорбированных соединений, но линейной зависимости между $\Delta\nu$ и pK_B не наблюдается.

Недавно [60—63] было обнаружено в далекой ИК-области спектра поглощение, соответствующее колебанию межмолекулярной водородной связи адсорбент — адсорбат. На рис. 12 показана полоса поглощения, появляющаяся при адсорбции воды на аэросиле, предварительно дегидратированном в вакууме при 500° С. Максимум при 170 см⁻¹, исчезающий после продолжительной откачки образца при комнатной температуре, относится к колебанию водородной связи между молекулами воды. Максимум при 205 см⁻¹, который остается после откачки образца, авторы приписывают колебанию водородной связи SiOH...OH₂ между гидроксильными группами поверхности и молекулами воды [60].

Аналогичное поглощение, связанное с колебанием адсорбированных молекул относительно поверхности, появляется при адсорбции ацетона около 50 см^{-1} [61]. В этом случае, а также при адсорбции пиридина [62] и ацетальдегида [63] наблюдается, кроме того, некоторое увеличение пропускания в области $100\text{—}200\text{ см}^{-1}$. По мнению авторов, рост пропускания вызван тем, что образование водородных связей между адсорбированными молекулами и гидроксилами поверхности сопровождается разрывом водородных связей, которые существовали ранее между соседними ОН-группами и создавали поглощение в этом интервале частот.

Адсорбция воды в отличие от других соединений вызывает лишь незначительное уменьшение интенсивности полосы свободных силанольных групп. Это позволяет прийти к выводу о том, что вода адсорбируется главным образом не на изолированных гидроксилах поверхности, а на гидроксилах, связанных между собой водородной связью [5, 15, 16, 64]. На сильно дегидратированной поверхности пористого стекла, где концентрация взаимодействующих ОН-групп мала, молекулы воды, по данным Сидорова [15, 16], связываются прежде всего с центрами адсорбции, отличными от ОН-групп, в то время как на свободных ОН-группах вода адсорбируется лишь в том случае, когда рядом находятся другие адсорбированные молекулы воды.

Отметим, что изолированные гидроксильные группы цеолитов также не являются центрами адсорбции воды. Об этом говорит отсутствие каких-либо изменений полос поглощения ОН-групп цеолитов в присутствии небольших количеств воды (рис. 13), в том числе полосы 3640 см^{-1} , которая смещается при адсорбции других молекул [40].

Смещение полосы свободных ОН-групп окиси кремния при адсорбции ароматических углеводородов меньше, чем при адсорбции кислород- и азотсодержащих соединений, но в то же время значительно превышает сдвиг этой полосы в присутствии насыщенных углеводородов. Поскольку $\Delta\nu$ растет с увеличением плотности π -электронов в ароматических молекулах, было высказано предположение, что гидроксильные группы взаимодействуют с π -электронами ароматических молекул, образуя с ними связь типа водородной [26].

Это предположение подтверждается линейной зависимостью между $\Delta\nu$ и потенциалом ионизации ароматических углеводородов [50], а также теоретическим расчетом энергии кулоновского взаимодействия ОН-группы с π -электронами молекулы бензола [65].

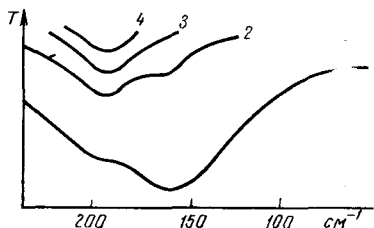
Небольшое смещение гидроксильной полосы окиси кремния в присутствии молекул инертных газов, азота и кислорода можно объяснить вандерваальсовым взаимодействием этих молекул с гидроксилами поверхности. Для аргона, криптона и ксенона $\Delta\nu$ увеличивается с ростом поляризуемости молекул [48], что указывает, по-видимому, на существенное значение в этом случае индукционных сил. Взаимодействие гидроксильных групп с азотом и кислородом определяется прежде всего квадрупольными моментами этих молекул [66]. Смещение полосы ОН при адсорбции хлорзамещенных метана, так же как и в случае ароматических углеводородов, пропорционально потенциалу ионизации этих молекул [50].

Значительно меньше данных имеется в настоящее время относительно взаимодействия адсорбированных молекул со структурными ОН-группами других адсорбентов. В работах [26—28, 32, 33] было показано, что гидроксилы поверхности алюмосиликатного и кремнециркониевого катализаторов не отличаются по своим свойствам от гидроксильных групп окиси кремния. В отличие от этого в цеолитах [40] полоса силанольных групп при 3745 см^{-1} не испытывает, как было отмечено выше, каких-либо изменений в присутствии посторонних молекул, а полоса при 3640 см^{-1} , которую относят к сила-

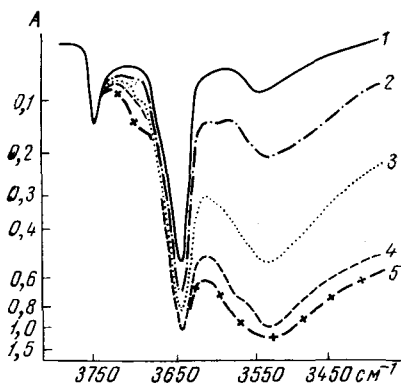
нольным группам, расположенным около трехкоординированных атомов алюминия, смещается сильнее, чем полоса ОН-групп окиси кремния, что говорит о большей протонизации атомов водорода этих силанольных групп цеолитов. В работе [32] исследовалось смещение гидроксильной полосы окиси алюминия и некоторых смешанных окислов при адсорбции органических молекул из раствора в CCl_4 . Это исследование показало, что смещение полосы ОН убывает в ряду $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2, \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, что отражает, по-видимому, уменьшение в этом ряду кислотного характера поверхности ОН-групп. Уменьшение сдвига гидроксильной полосы при переходе от окиси кремния к окиси алюминия подтверждается также данными Дункена и Финка [67], согласно которым аммиак смещает полосу ОН-групп окиси алюминия приблизительно на 600 см^{-1} . При рассмотрении сдвига полосы ОН-групп окиси алюминия следует, однако, учитывать, что она имеет сложное строение и различные ее компоненты по-разному изменяются при адсорбции посторонних молекул [68, 69].

В последнее время О. М. Оранской и мною было исследовано взаимодействие молекул ацетона и пиридина со структурными гидроксильными окислов циркония, титана и магния. При адсорбции ацетона и пиридина на двуокиси циркония (см. рис. 10) высокочастотная полоса ОН-групп при 3750 см^{-1} уменьшается и в спектре появляется широкая полоса возмущенных гидроксильных в области $3700\text{--}2500 \text{ см}^{-1}$ и полосы СН-групп адсорбированных молекул около 3000 см^{-1} . В случае ацетона максимум полосы возмущенных ОН-групп лежит при 3550 см^{-1} , в случае пиридина он попадает в область $3100\text{--}2800 \text{ см}^{-1}$ и положение его трудно определить из-за наложения полосы СН-групп пиридина. Откачка при 120°C недостаточна для восстановления полосы 3750 см^{-1} , что указывает на образование прочной водородной связи между группами Zr-OH и адсорбированными молекулами. Откачка при 250°C приводит к постепенному уменьшению полосы возмущенных ОН-групп и росту полосы 3750 см^{-1} .

В спектре анатазе, подвергнутого нагреванию в атмосфере кислорода

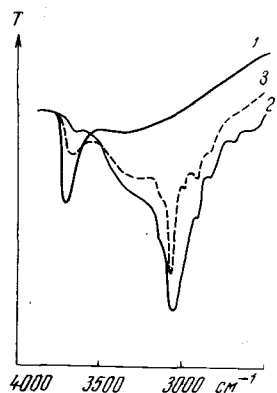


Р и с. 12. Полоса поглощения воды, адсорбированной на аэросиле, в далекой инфракрасной области спектра 1 — в условиях равновесия с насыщенными парами воды; после откачки: 2 — 1 мин, 3 — 3 мин; 4 — 15 час [66]



Р и с. 13. Изменение спектра цеолита СоУ с ростом количества адсорбированной воды от 0,3 до 1,5 вес. % [40]

1—5 — поглощение при возрастающих количествах адсорбированной воды



Р и с. 14. Изменение спектра двуокиси титана при адсорбции пиридина

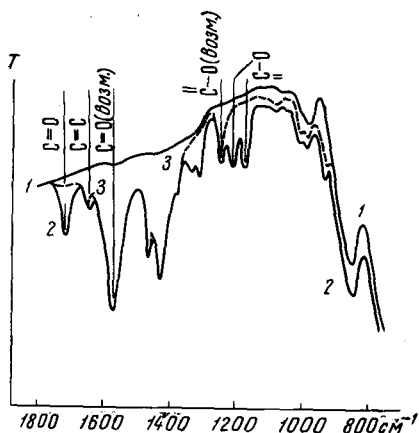
1 — исходный образец; после адсорбции пиридина и откачки: 2 — при 20°C ; 3 — при 120°C

при 500°C в течение 1 часа и кратковременной откачке при этой температуре, нами наблюдалась одна полоса ОН-групп при 3695 см^{-1} . Смещение и расширение этой полосы при адсорбции ацетона и пиридина (рис. 14) говорит о том, что поверхностные группы $\text{Ti}-\text{OH}$ также обладают способностью образовывать водородную связь, однако ее прочность меньше, чем для двуокиси циркония, так как полоса свободных ОН-групп при 3695 см^{-1} начинает восстанавливаться уже при нагревании двуокиси титана в вакууме до 120°C (см. рис. 14). Смещение полосы $\text{Ti}-\text{OH}$ при адсорбции ацетона составляет 300 см^{-1} , для пиридина это смещение трудно определить из-за наложения сильной полосы СН-групп адсорбированных молекул около 3050 см^{-1} . В отличие от других окислов полоса изолированных ОН-групп окиси магния 3750 см^{-1} не обнаруживает при выпуске паров ацетона и пиридина каких-либо изменений, указывающих на взаимодействие этих групп с адсорбированными молекулами. Ранее Андерсон с соавторами [45] наблюдал обратимое изменение полосы ОН-групп окиси магния в присутствии физически адсорбированной воды и показал таким образом, что они расположены на поверхности окисла. Отсутствие взаимодействия между группами $\text{Mg}-\text{OH}$ и молекулами ацетона и пиридина обусловлено, по-видимому, основным характером этих групп и свидетельствует о том, что роль, которую играют поверхностные ОН-группы в физической адсорбции молекул, существенно зависит от природы окисла.

Помимо гидроксильных групп на поверхности окисных адсорбентов имеются также другие центры адсорбции, которые могут быть изучены с помощью ИК-спектроскопии. Хотя эти центры не проявляются непосредственно в ИК-спектре, их можно обнаружить и исследовать по тем изменениям, которым подвергаются спектры молекул при адсорбции.

Киселев с соавторами [70—72] исследовал взаимодействие катионов цеолитов с аммиаком, метанолом и некоторыми другими молекулами и обнаружил определенное сходство между таким взаимодействием и водородной связью, которую образуют азот- и кислородсодержащие молекулы с гидроксилами поверхности.

Адсорбционные свойства окислов металлов в значительной степени определяются расположенными на их поверхности атомами металла. В случае окислов переходных металлов адсорбция молекул на этих центрах может сопровождаться образованием различных типов связей, зависящих прежде всего от строения d -электронной оболочки атомов металла [73]. На окиси алюминия, алюмосиликате и декаатионированных цеолитах поверхностные атомы алюминия вследствие их резко выраженного электроноакцепторного характера образуют с кислород- и азотсодержащими соединениями прочную донорно-акцепторную связь [3, 27, 68, 74—76]. Способность к образованию такой связи, как показано в проведенном Н. Е. Третьяковым, О. М. Оранской и мною исследовании спектров адсорбированных бензонитрила и метилметакрилата (ММА), обнаруживают также окислы магния, цинка, титана и циркония. При адсорбции бензонитрила на этих окислах наблюдается увеличение частоты колебания связи $\text{C}\equiv\text{N}$, характерное для донорно-акцепторного взаимодействия [77]. Степень этого увеличения частоты, которая может служить мерой электроноакцепторной способности адсорбционных центров при адсорбции на окиси алюминия и окиси титана, приблизительно совпадает с соответствующей величиной для галогенидов алюминия и титана. Спектр ММА претерпевает при адсорбции изменения, указывающие на образование донорно-акцепторной связи между атомами металла окислов и карбонильной группой этой молекулы. На рис. 15 в качестве примера показан спектр ММА, адсорбированного на окиси магния. В присутствии паров ММА спектр адсорбата представляет собой наложение спектров слабо и прочно адсорбированного ММА. После откачки на поверхности остается ММА, образующий донорно-акцепторную связь с атомами магния. Характерной особенностью спектра ММА в этом случае является присутствие сильно пониженной частоты



Р и с. 15. Спектр ММА, адсорбированного на окиси магния

1 — исходный образец; 2 — после адсорбции ММА; 3 — после откачки при 20° С [56]

$\text{C}=\text{O}$ при 1560 см^{-1} и повышенной частоты связи $\text{C}-\text{O}$ около 1240 см^{-1} , что типично для спектров ненасыщенных кетонов и сложных эфиров в комплексах [78, 79]. На поверхности пористого стекла, как было показано Сидоровым [15, 16], также существуют центры, более прочно удерживающие адсорбированные молекулы, чем OH -группы. По мнению А. Н. Сидорова, этими центрами служат атомы кремния или кислорода, однако некоторые авторы [80, 81] связывают их с присутствием в пористом стекле атомов бора, которые при прокаливании образцов могут мигрировать к поверхности и образовывать донорно-акцепторную связь с адсорбированными молекулами.

Адсорбция молекул на атомах металла поверхности окислов, сопровождающаяся образованием донорно-акцепторной связи, в отличие от адсорбции на OH -группах является одним из типов хемосорбции молекул. При этом, однако, следует иметь в виду, что энергия и сам характер донорно-акцепторного взаимодействия, т. е. степень перехода электрона от молекулы к атому металла, сильно зависят от партнеров взаимодействия и могут меняться в широких пределах. Как было показано выше, прочность водородной связи между адсорбированной молекулой и поверхностными OH -группами на некоторых окислах может быть достаточно велика. Поэтому резкое разграничение этих двух типов центров адсорбции, по-видимому, не всегда оправдано.

Л и т е р а т у р а

1. А. Н. Теренин. Ж. физ. химии, **14**, 1362 (1940).
2. А. Н. Теренин. Сб. «Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции». Изд. МГУ, 1957, стр. 206.
3. R. P. Eischens, W. A. Pliskin. Adv. Catalysis, **10**, 1 (1958).
4. D. J. C. Yates. Adv. Catalysis, **12**, 265 (1960).
5. А. В. Киселев, В. И. Лыгин. Усп. химии, **31**, 351 (1962).
6. В. Н. Филимонов. Усп. физ. наук, **69**, 565 (1959).
7. N. Sheppard, D. J. C. Yates. Proc. Roy. Soc., **A238**, 69 (1956).
8. R. P. Eischens, J. Jacknow. Proceeding of the 3 International Congress Catalysis, vol. 1. Amsterdam, 1965, p. 627.
9. Ю. Г. Бородин, А. Е. Шилов, А. А. Штейнманн. Докл. АН СССР, **168**, 581 (1966).
10. T. Nakata, S. Matsushita. J. Catalysis, **4**, 631 (1965).
11. R. Van Hardeveld, A. Van Montfoort. Surface Sci., **4**, 396 (1966).
12. А. Н. Теренин, Н. Г. Ярославский. Докл. АН СССР, **66**, 885 (1949).
13. Л. Н. Курбатов, Г. Г. Неймин. Докл. АН СССР, **68**, 341 (1949).
14. А. Н. Сидоров. Докл. АН СССР, **95**, 1235 (1954).
15. А. Н. Сидоров. Ж. физ. химии, **30**, 995 (1956).

16. А. Н. Сидоров. Оптика и спектроскопия, 8, 806 (1960).
17. А. В. Киселев, В. И. Лыгин. Коллоидн. ж., 21, 581 (1959).
18. R. S. McDonald. J. Phys. Chem., 62, 1168 (1958).
19. H. A. Benesi, A. C. Jones. J. Phys. Chem., 63, 179 (1959).
20. J. B. Peri. J. Phys. Chem., 70, 2937 (1966).
21. M. J. D. Low, N. Ramasubramanian. J. Phys. Chem., 70, 2740 (1966).
22. А. В. Уваров. Ж. физ. химии, 36, 1346, (1962).
23. J. L. Carter, P. J. Lucchesi, P. Corneil, D. J. C. Yates, J. H. Sinfelt. J. Phys. Chem., 69, 3070 (1965).
24. J. B. Peri. J. Phys. Chem., 69, 211 (1965).
25. J. B. Peri. J. Phys. Chem., 69, 220 (1965).
26. В. Н. Филимонов. Оптика и спектроскопия, 1, 490 (1956).
27. Л. М. Роев, В. Н. Филимонов, А. Н. Теренин. Оптика и спектроскопия, 4, 328 (1958).
28. M. R. Basila. J. Phys. Chem., 66, 2223 (1962).
29. L. A. Roto. J. Phys. Chem., 60, 987 (1956).
30. J. M. Serratos, W. F. Bradley. J. Phys. Chem., 62, 1164 (1958).
31. V. Stubican, R. Roy. J. Phys. Chem., 65, 1348 (1961).
32. М. С. Борисова, В. А. Дзиско, Л. А. Игнатьева, Л. Н. Тимофеева. Кинетика и катализ, 4, 461 (1963).
33. Л. А. Игнатьева, Л. А. Туманова, Н. В. Акимова. Ж. прикл. спектр., 2, 331 (1965).
34. G. J. C. Frohnsdorff, G. L. Kington. Proc. Roy. Soc., A247, 469 (1958).
35. Г. В. Цицишвили, Г. Д. Баграшвили, К. А. Бежашвили, Д. Н. Барнабишвили, М. С. Шаукришвили. Докл. АН СССР, 152, 1136 (1963).
36. H. A. Szymanski, D. N. Stamires, G. R. Lynch. J. Opt. Soc. Amer., 50, 1323 (1960).
37. L. Bertsch, H. W. Habgood. J. Phys. Chem., 67, 1621 (1963).
38. J. L. Carter, P. J. Lucchesi, D. J. C. Yates. J. Phys. Chem., 68, 1385 (1964).
39. H. W. Habgood. J. Phys. Chem., 69, 1764 (1965).
40. С. Л. Ангелл, Р. С. Шэффер. J. Phys. Chem., 69, 3463 (1965).
41. С. П. Жданов, А. В. Киселев, В. И. Лыгин, М. Е. Овсепян, Т. И. Тумова. Ж. физ. химии, 39, 2454 (1965).
42. J. B. Uytterhoeven, L. G. Christner, W. K. Hall. J. Phys. Chem., 69, 2117 (1965).
43. D. J. C. Yates. J. Phys. Chem., 65, 746 (1961).
44. К. Е. Lewis, G. D. Parfitt. Trans. Faraday Soc., 62, 204 (1966).
45. P. J. Anderson, R. F. Horlock, J. F. Oliver. Trans. Faraday Soc., 61, 2754 (1965).
46. А. А. Лисаченко, В. Н. Филимонов. Докл. АН СССР, 177, 391 (1967).
47. Н. Г. Ярославский, А. В. Карякин. Докл. АН СССР, 85, 1103 (1952).
48. R. S. McDonald. J. Amer. Chem. Soc., 79, 850 (1957).
49. В. Я. Давыдов, А. В. Киселев, Б. Н. Кузнецов. Ж. физ. химии, 39, 2058 (1965).
50. M. R. Basila. J. Chem. Phys., 35, 1151 (1961).
51. M. Folman, D. J. C. Yates. Proc. Roy. Soc., A246, 32 (1958).
52. A. W. Smith, J. M. Quets. J. Catalysis, 4, 163 (1965).
53. В. Н. Абрамов, А. В. Киселев, В. И. Лыгин. Ж. физ. химии, 37, 2783 (1963).
54. D. J. C. Yates, P. J. Lucchesi. J. Chem. Phys., 35, 243 (1961).
55. А. А. Дегтярева, А. А. Качан, Н. Е. Третьяков, В. Н. Филимонов. Теор. и эксп. химия, 4, 788 (1968).
56. J. Erkelens, Th. J. Liefkens. J. Catalysis, 5, 542 (1966).
57. В. Я. Давыдов, А. В. Киселев, В. И. Лыгин. Докл. АН СССР, 147, 131 (1962).
58. M. G. Mavel. J. Chim. phys., 58, 545 (1961).
59. Справочник химика, т. 3. М.—Л., «Химия», 1964.
60. V. Lorenzelli, G. B. Bonino. Atti Accad. naz. Lincei, Rend. Classe Sci. fis. mat. nat., 38, 312 (1965).
61. V. Lorenzelli. Atti Accad. naz. Lincei, Rend. Classe Sci. fis. mat. nat., 38, 697 (1965).
62. V. Lorenzelli, F. Gesmundo. Ann. Chimica, 55, 628 (1965).
63. F. Gesmundo, G. Randi. Atti Acad. naz. Lincei, Rend. Classe Sci. fis. mat. nat., 39, 494 (1965).
64. С. П. Жданов. Ж. физ. химии, 32, 699 (1958).
65. А. В. Киселев, Д. П. Пошкус. Докл. АН СССР, 120, 834 (1958).
66. G. Frohnsdorff, G. L. Kington. Trans. Faraday Soc., 55, 1173 (1959).
67. H. Dunken, P. Fink. Z. Chemie, 5, 432 (1965).
68. J. B. Peri. J. Phys. Chem., 69, 231 (1965).
69. D. J. C. Yates, P. J. Lucchesi. J. Phys. Chem., 67, 1197, (1963).

70. А. В. Киселев, Л. Кубелкова, В. И. Лыгин. Ж. физ. химии, 38, 2719 (1964).
71. А. В. Киселев, В. И. Лыгин, Т. И. Титова. Ж. физ. химии, 38, 2730 (1964).
72. А. В. Киселев. Сб. «Цеолиты, их синтез, свойства и применения». М., «Наука», 1965, стр. 13.
73. Л. М. Роев, А. В. Алексеев. Сб. «Элементарные фотопроцессы в молекулах». М., «Наука», 1966, стр. 346.
74. E. P. Parry. J. Catalysis, 2, 371 (1963).
75. M. L. Hair, I. D. Chapman. J. Phys. Chem., 69, 3949 (1965).
76. С. П. Жданов, А. В. Киселев, В. И. Лыгин, Т. И. Титова. Ж. физ. химии, 40, 1041 (1966).
77. Д. С. Быстров, Б. К. Назаров. Докл. АН СССР, 148, 1335 (1963).
78. B. P. Susz, P. Chalandon. Helv. Chim. Acta, 41, 1332 (1958).
79. Д. С. Быстров, В. Н. Филимонов. Докл. АН СССР, 131, 338 (1960).
80. N. W. Cant, L. H. Little. Canad. J. Chem., 42, 802 (1964).
81. M. J. D. Low, N. Ramasubramanian. J. Phys. Chem., 71, 730 (1967).

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПРОЯВЛЕНИЯ СПЕЦИФИЧЕСКОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ АДсорбЦИИ

А. В. КИСЕЛЕВ, В. И. ЛЫГИН

Институт физической химии АН СССР,
Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
химический факультет

ВВЕДЕНИЕ

Изучение химии поверхности и адсорбции представляет удобный путь исследования молекулярных взаимодействий. Регулируя геометрию и химию поверхности и изучая адсорбцию молекул разной геометрической и электронной структуры, можно исследовать взаимодействия молекул с поверхностью во всем их многообразии — от слабых вандерваальсовых до различных химических. Воспроизводимость геометрии и химии поверхности обеспечивает воспроизводимость адсорбционных свойств единицы поверхности (для тонкопористых кристаллов — единицы массы). При данной температуре и концентрации объемной фазы адсорбционные свойства таких адсорбентов зависят только от строения их поверхности и скелета. Задачей молекулярной теории адсорбции является установление количественных характеристик системы адсорбент — адсорбат на основании свойств молекулы адсорбата и свойств адсорбента. Эта задача решается методами молекулярной статистики и теории межмолекулярных взаимодействий. Молекулярно-статистическая теория позволяет характеризовать термодинамические свойства адсорбционной системы, выражая потенциальную энергию молекулы адсорбата в поле адсорбента в зависимости от всех ее координат. Однако при этом встречаются затруднения, связанные с отсутствием общего выражения для потенциальной функции в случае сложного межмолекулярного взаимодействия на коротких расстояниях. Поэтому чем сложнее это взаимодействие, тем важнее получить о нем дополнительную информацию с помощью комплекса различных экспериментальных методов, в частности, спектроскопических.

В зависимости от химической природы молекул и поверхностей и степени их возбуждения при адсорбции могут проявляться различные виды взаимодействия. Практически важно классифицировать молекулярные взаимодействия при адсорбции, выделив более простые и универсальные неспецифические взаимодействия и взаимодействия более сложные и локальные, специфические для данных партнеров [1, 2].

Неспецифическое взаимодействие универсально, оно проявляется между любыми партнерами. В настоящем сборнике оно рассмотрено в работах [3], [4]. Специфическое молекулярное взаимодействие связано с особенностями структуры молекулярных орбит — с локальным сосредоточением отрицательного и положительного зарядов на периферии отдельных связей или звеньев взаимодействующих партнеров. При небольших энергиях и достаточно больших расстояниях оно сводится к классическим электростатическим взаимодействиям. При больших энергиях и коротких расстояниях необходим более детальный учет распределения электронной плотности во взаимодействующих партнерах и его изменения при взаимодействии. Водородная связь представляет собой частный случай таких взаимодействий. Еще более тесные химические взаимодействия приводят к потере химической индивидуальности взаимодействующих партнеров в результате образования новых поверхностных соединений разной устой-

чивости [5]. Такое подразделение в известной степени условно,¹ так как, по-видимому, существуют промежуточные случаи. Однако оно помогает систематизировать разрозненные факты и дать им удобную качественную классификацию [1, 2]. Термины «неспецифическое» и «специфическое» взаимодействия предложены одним из авторов (см. [1, 2]) для объединения качественно сходных проявлений межмолекулярных взаимодействий. С дальнейшим развитием теории эти термины либо наполнятся более точным содержанием, либо будут заменены более рациональными. В настоящее время они используются также в [6—8].

В соответствии с особенностями распределения электронной плотности молекулы удобно подразделить на четыре группы — *A*, *B*, *C* и *D*. В группу *A* входят молекулы со сферически симметричной электронной оболочкой, а также молекулы насыщенных углеводородов, в которых имеются только σ -связи. Эти молекулы могут взаимодействовать с любыми другими молекулярно (не изменяясь химически) только неспецифически в результате проявления универсальных, в основном дисперсионных сил. К группе *B* относятся молекулы с сосредоточенной на периферии отдельных связей или звеньев электронной плотностью, например молекулы азота ненасыщенных и ароматических углеводородов, а также молекулы, имеющие звенья со свободными электронными парами, такие, как >O , >CO ,

—CN и >N . Это создает возможность проявления (наряду с универсальным неспецифическим) также и специфического взаимодействия. К группе *C* относятся молекулы с локально сосредоточенным положительным зарядом в звеньях малых размеров, когда соответствующий избыток электронной плотности рассредоточен на соседних звеньях. Наконец, к группе *D* относятся молекулы, имеющие соседние звенья типа —OH , —NH и —NH_2 . Молекулы группы *D* способны к взаимной ассоциации с образованием водородной связи.

Адсорбенты I типа — неспецифические, их поверхность не несет ни функциональных групп типа *B*, *C* и *D*, ни ионов. Поэтому они взаимодействуют в основном неспецифически с молекулами всех выделенных выше групп. Ко II типу относятся специфические адсорбенты, несущие сосредоточенные в обменных катионах или кислотных центрах положительные заряды. Они взаимодействуют специфически с молекулами группы *B* и *D*. К III типу относятся специфические адсорбенты, несущие связи или звенья с сосредоточенной на периферии электронной плотностью, например молекулы группы *B*. Такие адсорбенты взаимодействуют специфически особенно сильно с молекулами группы *D*.

Молекулярная теория адсорбции позволяет проводить числовые расчеты для неспецифических взаимодействий (см. обзоры [1—4]). В более сложных случаях специфических молекулярных взаимодействий со значительной энергией и сильным возмущением адсорбированной молекулы и соответствующих центров поверхности адсорбента необходима более глубокая квантовомеханическая обработка. Возможны предельные случаи специфического взаимодействия. Сравнительно слабое возмущение можно приблизительно описать классическим кулоновским взаимодействием диполей или мультиполей молекулы с электростатическим полем адсорбента. При сильном возмущении, приводящем к значительному смещению электронной плотности от донорного звена молекулы к акцепторному звену адсорбента (или наоборот), специфическая молекулярная адсорбция становится тождественной с поверхностным комплексобразованием. Сюда относятся взаимодействия, для обозначения которых широкое распространение получил термин «комплекс с переносом заряда» [9]. Однако этот перенос заряда происходит часто лишь в результате возбуждения. Строгой количественной теории таких взаимодействий еще нет. Их качествен-

ной основой является предположение о донорно-акцепторном характере подобной связи, которая может возникнуть, если энергия отрыва электрона донора в достаточной степени скомпенсирована энергией его присоединения к акцептору [10]. Так, в частности, трактуется водородная связь в работах [11]. Обзоры теоретических трактовок таких взаимодействий в растворах даны в [12].

По мере усложнения специфического молекулярного взаимодействия увеличиваются трудности теоретического метода расчета его энергии. Однако оценка вклада этой энергии в общую энергию адсорбции может быть сделана на основе опытных величин теплот адсорбции молекул разных групп. Наряду с этим особенно ценно изучение специфической адсорбции спектроскопическими методами. В настоящей работе рассмотрены некоторые результаты, полученные этими тремя методами для адсорбции на кремнеземе и цеолитах, и возможности их дальнейшего развития.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВКЛАДА ЭНЕРГИИ СПЕЦИФИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИЗ ОПЫТНЫХ ТЕПЛОТ АДсорбЦИИ И ЕГО ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ

Величины теплот адсорбции можно представить как суммы вкладов энергий различных видов взаимодействий; влияние температуры придает им статический характер. Однако теплота адсорбции лишь слабо зависит от температуры, и эту зависимость можно учесть, измеряя теплоты адсорбции при разных температурах и теплоемкости адсорбционных систем [1, 2, 13]. Инкременты теплот адсорбции показывают, что представление энергии адсорбционного взаимодействия в виде суммы вкладов энергий неспецифического и специфического взаимодействий является удовлетворительным приближением [1, 2].

Специфическая адсорбция на катионированных цеолитах

Катионированные цеолиты относятся к адсорбентам II типа, как так на поверхности их полостей сосредоточены положительные заряды способных к обмену катионов. Поэтому при адсорбции на катионированных цеолитах молекул групп *B* и *D* к неспецифическим взаимодействиям со всем цеолитом [4] добавляются специфические взаимодействия в основном с обменными катионами тех звеньев этих молекул, на периферии которых локально сосредоточена электронная плотность (π -связи и свободные электронные пары, вызывающие значительные квадрупольные и дипольные моменты). Вклад энергии специфических взаимодействий ΔQ в общую теплоту адсорбции Q может быть оценен из сопоставления величин Q специфически адсорбирующейся молекулы группы *B* (или *D*) с величиной Q такой молекулы группы *A* (неспособной к специфическому взаимодействию), которая дает ту же энергию неспецифического взаимодействия, что и рассматриваемая молекула группы *B* (или *D*).

Этот метод был предложен в [1, 2] и развит в [6]. Исследование теплот адсорбции на неспецифическом адсорбенте (графитированной саже) позволило выделить пары молекул групп *B* и *A* с близкими теплотами адсорбции (азот и аргон, этилен и этан, диэтиловый эфир и *n*-пентан). Теплоты конденсации этих веществ также близки. На специфическом же адсорбенте II типа теплоты адсорбции молекул группы *B* (азота, этилена и диэтилового эфира) значительно превышают теплоты адсорбции соответствующих молекул сравнения группы *A* (аргона, этана, *n*-пентана) (литературу см. в [1, 2]). Было установлено также [14], что при дегидроксилировании поверхности кремнезема (т. е. при устранении его специфичности) величина

Q_B молекул группы B падает до величины Q_A соответствующих молекул группы A . Отсюда был сделан вывод [1], что вклад специфических взаимодействий в полную теплоту адсорбции

$$\Delta Q \approx Q_B - Q_{A(B)}, \quad (1)$$

где индекс $A(B)$ указывает на то, что на неспецифическом адсорбенте для этих молекул групп B и A величины Q_B и Q_A приблизительно равны. В табл. 1 сопоставлены величины Q и ΔQ для трех таких пар молекул групп B и A на неспецифическом и специфическом адсорбентах.

Таблица 1

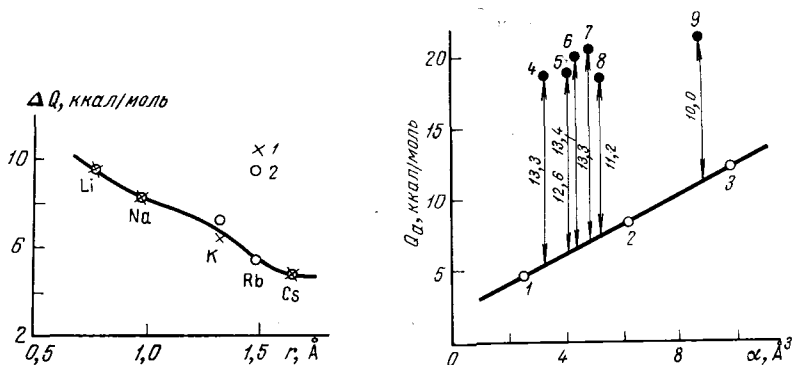
Теплоты адсорбции Q (при малых заполнениях), величины ΔQ (ккал/моль) некоторых молекул группы B и соответствующих молекул сравнения группы A

Адсорбат	Q	ΔQ	Q	ΔQ
	графитированная термическая сажа		катионированный цеолит NaX	
Азот (B)	2,3		5,2	
Аргон (A)	2,4	-0,1	3,1	+2,1
Этилен (B)	4,0		9,2	
Этан (A)	4,3	-0,3	6,2	+3,0
Диэтиловый эфир (B)	8,6		21,0	
n -Пентан (A)	8,9	-0,3	12,4	+8,6

Наличие π -связей и обусловленных ими квадрупольных моментов (N_2 , C_2H_4) приводит к величинам $\Delta Q \approx 2-3$ ккал/моль. В случае эфира (свободные электронные пары у атома кислорода и значительный дипольный момент) $\Delta Q = 8,6$ ккал/моль.

По мере увеличения радиуса r_i обменного щелочного катиона и выдвижения его в полость цеолита X увеличиваются Q_A и вклад неспецифического взаимодействия $Q_{A(B)}$ в Q_B . Вклад же специфического взаимодействия молекул группы B с цеолитом по мере роста r_i падает. Из рис. 1 видно, что в ряду цеолитов LiX , NaX , KX , RbX и CsX величина ΔQ для простых эфиров (практически не зависящая от размеров их углеводородных частей) уменьшается приблизительно вдвое [1, 15].

Часто, однако, трудно подобрать такую молекулу сравнения группы A , которая давала бы близкую к исследуемой молекуле групп B и D теплоту адсорбции на неспецифическом адсорбенте. Для удобства интерполяции $Q_{A(B)}$ или $Q_{A(D)}$ в этих случаях в [6] предложено пользоваться графиком зависимости Q ряда сходных молекул группы A от их электронной поляризуемости α (рис. 2). Константы неспецифических дисперсионного и индукционного взаимодействий увеличиваются с ростом α (см. [3, 4]). Для определения вклада ΔQ при адсорбции производных алканов, относящихся к группе B или D , в качестве молекул сравнения группы A удобно взять n -алканы [1], потому что расстояния от поверхности CH_3 , CH_2 и многих групп заместителей одинаковы или близки. Так как специфическое взаимодействие также увеличивается с ростом α , на том же графике наносят величины Q_B и Q_D . Разности между этими величинами и соответствующими точками (при тех же α) на кривой зависимости Q_A от α дают вклады ΔQ специфических взаимодействий молекул групп B или D в теплоту их адсорбции. Найденные из этого графика величины ΔQ отмечены на рис. 2. Различия величин ΔQ для $(C_2H_5)_2O$, найденных таким способом и приведенных в табл. 1, составляет не более 15%. Для молекул группы B величина ΔQ в общем увеличивается с ростом квадрупольного (τ) и диполь-



Р и с. 1. Зависимость разностей теплот адсорбции ΔQ (при $\theta = 0,1$) диметилового эфира и пропана (1) и диэтилового эфира и *n*-пентана (2) от радиуса обменного щелочного катиона в цеолите X

Р и с. 2. Зависимость теплоты адсорбции при малых заполнениях цеолита NaX молекулами группы A (*n*-алканы, светлые точки), B и D (производные *n*-алканов, темные точки) от электронной поляризуемости α

Величины $Q\Delta$ указаны стрелками

1 — метан; 2 — пропан; 3 — *n*-пентан; 4 — метанол (1,7 D); 5 — метиламин (1,3 D); 6 — ацетонитрил (3,9 D); 7 — нитрометан (3,5 D); 8 — ацетон (1,3 D); 9 — диэтиловый эфир (1,2 D)

ного (μ) момента, однако при резком изменении μ от $\sim 1,2$ (эфиры) до $3-4D$ (CH_3CN , CH_3NO_2) величина ΔQ растет незначительно (от 10,0 до 13,4 ккал/моль, см. рис. 2). При сопряжении связей в молекуле (например, при переходе от тетрагидрофурана к фурану) величина ΔQ уменьшается.

Специфическая адсорбция на гидроксильрованной поверхности кремнезема

Основными центрами специфической молекулярной адсорбции молекул групп B и D на поверхности кремнезема являются свободные гидроксильные группы (литературу см. в [1, 2, 16]). Для определения вклада энергий специфических взаимодействий молекул групп B и D с этими гидроксильными группами в общую энергию адсорбции можно также применить формулу (1), т. е. использовать теплоты адсорбции молекул групп B и D и соответствующих молекул сравнения групп A. В этом случае вклад ΔQ для не реагирующих химически с дегидроксильрованной поверхностью кремнезема молекул группы B можно определить также в виде разности теплот адсорбции молекул группы B на гидроксильрованной и дегидроксильрованной поверхности кремнезема

$$\Delta Q \approx Q_{B, \text{гидр}} - Q_{B, \text{дегидр}}, \quad (2)$$

так как удаление гидроксильных групп с поверхности кремнезема приводит к потере его специфичности по отношению к молекулярной адсорбции молекул группы B. Измерение теплот адсорбции диэтилового эфира и *n*-пентана, а также тетрагидрофурана и циклопентана на гидроксильрованной и дегидроксильрованной поверхности кремнезема показало, что при заполнении поверхности $\theta \approx 0,5$ определение ΔQ по формулам (1) и (2) приводит к практически одинаковым величинам.

Величины ΔQ представлены в табл. 2. В соответствии с этими величинами изменяются и величины смещения частоты валентных колебаний гидроксильных групп поверхности кремнезема $\Delta\nu$. Для не очень сильных спе-

Таблица 2

Теплоты адсорбции на кремнеземе (при $\theta = 0,5$) и некоторые физико-химические характеристики адсорбатов

Адсорбат	$Q_{\text{гидр}}$, ккал/моль	$Q_{\text{дегидр}}$, ккал/моль	ΔQ	$\Delta \nu_{\text{ОН}}$, см^{-1}	μ , ед.- ниц Дэбая	I , эв
Азот	2,9	2,3	0,6	24	0	—
Этилен	5,2	3,8	1,4	—	0	10,5
Бензол	10,4	8,5	1,9	110	0	9,2
Фуран	9,3	7,1	2,2	140	0,7	9,0
Нитрометан	11,9	9,2	2,7	160	3,5	11,3
Ацетонитрил	12,7	8,2	4,5	305	3,9	12,0
Циклопентанон	17,3	12,1	5,2	340	3,0	9,4
Диоксан	16,0	10,4	5,6	390	0,4	9,5
Этилацетат	16,1	10,1	6,0	280	1,8	10,1
Ацетон	15,2	9,0	6,2	330	2,8	9,7
Диэтиловый эфир	14,8	8,6	6,2	450	1,1	9,5
Тетрагидрофуран	16,1	9,4	6,7	470	1,6	10,1
Пиридин	17,1	11,7	5,4	770	2,3	9,3
Триэтиламин	20,0	11,5	8,5	990	0,8	7,8

цифических взаимодействий величины $\Delta \nu$ и ΔQ приблизительно пропорциональны друг другу [17] (см. рис. 11в в статье В. Н. Филимонова, стр. 125); корреляции же с величинами дипольного момента μ молекул адсорбата нет, так как в этом случае важна не столько величина μ , сколько локальная структура молекулярных орбиталей. Очень большие дипольные моменты нитрометана и ацетонитрила не приводят к большому специфическому взаимодействию с гидроксильными группами поверхности ($\Delta Q \approx 2,7$ — $4,5$ ккал/моль), так как соответствующие величины потенциала ионизации I , приближенно характеризующие подвижность электронного заряда в молекуле, у этих молекул очень высоки. Для более сильного основания — триэтиламина величина ΔQ очень велика (8,5 ккал/моль) несмотря на то, что дипольный момент незначителен. Однако в этом случае потенциал ионизации I наиболее низок. Отчетливая зависимость величин ΔQ и $\Delta \nu$ от I проявляется только для сходных по структуре молекул, так как I характеризует возбуждение молекулы [18].

Представляло также интерес исследовать адсорбцию на гидроксильном и дегидроксильном кремнеземе веществ близкой геометрической, но разной электронной структуры, например тетрагидрофурана, фурана и циклопентана [1, 19]. Теплота адсорбции резко понижается от тетрагидрофурана (свободные электронные пары у атома кислорода $\mu = 1,63$ D, $\Delta Q = 6,7$ ккал/моль) к фурану (эти электроны вовлечены в сопряжение с π -связями кольца, $\mu = 0,72$ D, $\Delta Q = 2,2$ ккал/моль) и к циклопентану (σ -связи, $\mu = 0$, $\Delta Q \approx 0$). В соответствии с этим находятся и величины смещения частот валентных колебаний свободных гидроксильных групп поверхности кремнезема (470, 140 и ~ 40 см^{-1}).

Некоторые подходы к теоретической оценке энергии специфического взаимодействия

Известны три подхода к теоретической оценке энергии специфического взаимодействия. В первом из них вычислялся вклад энергии специфического взаимодействия молекул групп B и D с ионными адсорбентами в общую энергию адсорбции как классическое кулоновское взаимодействие диполя и квадруполь молекулы с электростатическим полем ионной решет-

ки адсорбента. Для простейшей модели диполь-изолированный ион де-Бур и Ильин [20] при наиболее благоприятной ориентации диполя вычисляли энергию кулоновского взаимодействия по формуле

$$\Phi_{\mu} \approx - \frac{\mu n e}{z_0^2}, \quad (3)$$

где μ — дипольный момент; e — заряд электрона; n — валентность иона; z_0 — равновесное расстояние между центрами диполя и иона [20]. К модели изолированного иона до известной степени приближается участок поверхности полости цеолита около выдвинутого вперед обменного катиона. Расчет кулоновской энергии диполь-ионного взаимодействия по формуле (3) для диэтилового эфира и катионов Ca^{2+} и Na^+ цеолита (с поправкой 35% на энергию отталкивания) привел к значению, близкому к величине ΔQ , определенной по формуле (1) на основании измеренных теплот адсорбции диэтилового эфира и соответствующей молекулы сравнения группы А (*n*-пентана) [21].

Большое значение при специфической адсорбции имеет квадрупольный момент молекулы адсорбата [22—24]. Энергия электростатического взаимодействия с электрическим полем адсорбента пропорциональна квадрупольному моменту τ . Экспериментально найденное уменьшение теплоты адсорбции катионированным цеолитом $Q_{0=0} - Q_0$, происходящее в начальной области заполнения Q , когда имеет место непосредственный контакт молекул с обменными катионами, Кингтон [23] принял за величину вклада квадрупольного электростатического взаимодействия. Учтя далее вклад, вносимый поляризацией молекулы в электростатическом поле адсорбента, с помощью величины $Q'_{0=0} - Q'_0 = A\alpha'$ для молекул с $\tau = 0$ и поляризуемостью α' , Кингтон нашел константу A индукционного взаимодействия с данным адсорбентом. Вклад энергии дисперсионного взаимодействия принимался близким к Q_0 , и поэтому его можно было не вводить в расчет. Таким образом, для квадрупольной молекулы с поляризуемостью α

$$Q_{0=0} - Q_0 - A\alpha = B\tau, \quad (4)$$

где B — константа для данного адсорбента. Кингтон действительно нашел пропорциональность величины $(Q_{0=0} - Q_0 - A\alpha)$ квадрупольному моменту τ при адсорбции ряда молекул группы В с большими τ (N_2 , CO , CO_2) на шабазите [23]. Однако оценка величины $Q_{0=0} - Q_0$ не является достаточно определенной. В [24] сделаны теоретические расчеты энергии взаимодействия квадрупольного двуокиси углерода с электростатическим полем различных щелочных катионных форм цеолита X. При наиболее благоприятной ориентации оси квадрупольного момента по отношению к полю

$$\Phi_{\tau} = - \frac{1}{2} a \tau, \quad (5)$$

где коэффициент a выражается через напряженность поля в центре квадрупольного момента. Для NaX — $\Phi_{\tau} = 5,1$ ккал/моль больше вычисленной энергии дисперсионного взаимодействия — $\Phi = 3,3$ ккал/моль.

Второй путь к решению этой задачи указали А. В. Киселев и Пошкус [25]. Эти авторы сделали попытку учесть распределение электронной плотности в специфически адсорбирующейся молекуле группы В. Для молекулы бензола была принята приближенная модель, в которой были учтены только π -электроны и остаточные заряды атомов углерода. Плотность π -электронов приближенно принималась равномерно распределенной по двум окружностям, параллельным углеродному кольцу $\delta = 3 e / 2 \pi R$, где R — радиус кольца. Расстояние этих окружностей от кольца \bar{r} оценивалось

из соотношения

$$\bar{r} = \int \psi_{2p_z}^2 r^3 \sin \theta dr d\theta d\varphi, \quad (6)$$

где

$$\psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{5/2} r (e^{-Zr/2a_0}) \cos \theta \quad (7)$$

и является одноэлектронной атомной функцией для $2p_z$ -электрона атома углерода; a_0 — радиус боровской орбиты; а Z — эффективный ядерный заряд, оцененный методом Слетера. Для этой модели была вычислена энергия кулоновского взаимодействия с диполем ОН, модель которого была принята в виде двух эффективных точечных зарядов $q_H = q_O$. Эта энергия

$$-\Phi_c = \sum_{i=H,O} \sum_{j=I,II} \delta q_i \int \frac{ds}{r_{i-j}} + \sum_{i=H,O} \sum_{k=1}^6 e q_i / r_{i-k}, \quad (8)$$

где первый член выражает взаимодействие зарядов q_H и q_O гидроксильной группы с π -электронным зарядом на указанных выше окружностях s ; второй член выражает взаимодействие зарядов q_H и q_O с остаточными зарядами шести углеродных остовов ($k = 1, \dots, 6$); r_{i-j} и r_{i-k} — расстояния между зарядами q_i ($i = H, O$) и, соответственно, точкой j на окружностях s . Первый член сводился к эллиптическому интегралу, а второй вычислялся численным суммированием. Результаты расчетов — Φ_c для разных относительных положений молекулы и диполя привели к величинам, согласующимся с экспериментально определенным вкладом ΔQ энергии специфического взаимодействия в теплоту адсорбции бензола на гидроксированной поверхности кремнезема.

Следующий — третий шаг в решении той же задачи сделали Коутеcki и Чижек [26]. Они рассмотрели взаимодействие молекулы бензола с диполем при помощи модели, в которой диполь также рассматривался как пара точечных зарядов, а в молекуле были приняты во внимание не только π -, но и σ -связи, для описания которых использовался метод МО ЛКАО. Этот метод, его развитие и применение к взаимодействию с диполем ОН ряда молекул ненасыщенных и ароматических углеводородов подробно рассмотрен в статье Я. Коутеcki, П. Гохмана, Й. Палдуса, Р. Полака и Й. Чижека (стр. 36).

Дальнейшим шагом вперед должен быть детальный учет распределения заряда как в молекулах, так и на твердом теле, учет перераспределения электронной плотности при адсорбции и возможного перекрывания электронных облаков молекулы и соответствующих центров на поверхности. Описанные выше результаты экспериментальных определений вкладов энергий специфических молекулярных взаимодействий ΔQ в общую теплоту адсорбции молекул групп B и D по формулам (1) и (2) требуют возможно более полного теоретического истолкования.

Рассмотренные примеры показывают, однако, что проверка выводов теории путем одного только сопоставления с величинами ΔQ еще недостаточна для суждения о детальном характере взаимодействия. Поэтому помимо энергетических величин следует привлечь и проанализировать и всю другую доступную информацию о взаимодействии и состоянии адсорбционных комплексов при специфической молекулярной адсорбции.

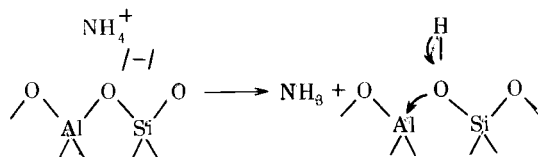
СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ПРОЯВЛЕНИЯ СПЕЦИФИЧЕСКОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ АДсорбЦИИ

Химия поверхности и центры специфической адсорбции

Гидроксильные группы поверхности чистого кремнезема, связанные с атомами кремния, обладают слабо кислотными свойствами [27]. Однако степень кислотности этих гидроксильных групп невелика и недостаточна для полной передачи протона молекулам даже сильных оснований [28]. При адсорбции этих молекул узкая полоса поглощения валентного колебания свободных гидроксильных групп кремнезема сильно расширяется и смещается (см. табл. 2), как при образовании сильной водородной связи. В спектре же самих адсорбированных молекул образование протонных форм не наблюдалось. Таким образом, на гидроксильрованной поверхности кремнезема молекулярная специфическая адсорбция молекул групп *B* и *D* происходит за счет образования водородных связей со свободными гидроксильными группами поверхности. Адсорбция воды не исключение. Устранение разогревания образца ИК-светом с помощью применения монохроматического света позволило установить полное исчезновение полосы поглощения свободных гидроксильных групп поверхности кремнезема и при адсорбции пара воды [16, 29].

В специфическом молекулярном взаимодействии молекул групп *B* и *D* с катионированными цеолитами решающую роль играют обменные катионы, о чем свидетельствует зависимость от размера и заряда катиона положения полос поглощения групп, способных к специфическому взаимодействию СО-групп кетонов и альдегидов [30], ОН-групп воды [31, 32] и NH-групп аммиака [33]. Существенную роль в образовании некоторых адсорбционных комплексов цеолитов с молекулами группы *B* и особенно *D* играют также отрицательно заряженные атомы кислорода алюмокислородных тетраэдров. Так, спектральные проявления молекулярной адсорбции воды [31, 32] удается объяснить, принимая, что молекула воды через несвязанные электроны кислорода взаимодействует с обменным катионом и одна ее гидроксильная группа дополнительно взаимодействует с остовом цеолита, а другая остается свободной.

Хемосорбция же органических оснований наблюдается лишь на кремнеземах, содержащих примеси окиси алюминия или бора [34, 35], и на декатионированных цеолитах [36, 37]. Она подобна хемосорбции на алюмосиликатных катализаторах [38]. При декатионировании аммонийного цеолита возникает парный кислотный центр апротонного и протонного типа по схеме



Возникающая координационная ненасыщенность алюминия, создающая апротонную часть этого центра, вызывает и увеличение протонизации гидроксильной группы, образующейся у атома кремния. Протонодонорные свойства этих гидроксильных групп проявляются в образовании ионных форм при адсорбции аммиака [36, 37, 39], пиридина [36, 40], анилина и дифениламина [41]. При адсорбции же таких слабых оснований, как этилен и пропилен, наблюдается лишь сильная водородная связь [40]. Различие в протонодонорных свойствах гидроксильных групп кремнезе-

мов и декатионированных цеолитов проявляется спектрально также в различии положений узких полос поглощения их валентных колебаний (3750 см^{-1} для кремнезема [27, 28, 42] и $3750, 3660, 3550\text{ см}^{-1}$ для цеолитов [32, 37]) и в различии смещений этих полос поглощения в результате адсорбции. Например, при адсорбции бензола кремнеземом это смещение составляет 120 см^{-1} [27, 43], а при адсорбции цеолитом 330 см^{-1} [44].

Наивысшая концентрация структурных гидроксильных групп и наибольшее число протонных форм адсорбированных молекул наблюдается после откачки декатионированного цеолита при 300°C [37, 38]. При более высокой температуре откачки наблюдаются в основном полосы поглощения молекул, координационно связанных с апротонными центрами [37, 39, 40]. Апротонные кислотные свойства декатионированного цеолита слабее, чем окиси алюминия [30]. Адсорбция молекул воды декатионированным цеолитом [37, 39, 40] и кальциевой формой цеолита [39] (имеющей большее по сравнению со щелочными ионообменными формами число вакантных мест локализации катионов) после их дегидроксилирования и, соответственно, дегидратации возрождает протонодонорные свойства.

Таким образом, в зависимости от характера адсорбционного центра проявляются для одних и тех же молекул групп *B* и *D* специфические взаимодействия разной сложности.

Электронные состояния специфически адсорбированных молекул

В соответствии с рассмотренными выше данными по теплотам адсорбции ИК-спектры адсорбированных ароматических молекул групп *B* и *D* показывают, что специфическая адсорбция этих молекул обуславливается наличием в их структуре π -связей [43] и несвязанных электронов [45]. Снятие вырождения с чисто электронного перехода $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$ и при адсорбции молекул с симметричным распределением π -электронов (например, бензола) указывает на возмущение π -связей [45, 46]. Согласно [47], разница энергий между наивысшей заполненной и низшей вакантной электронной орбитой в π -электронной системе ароматических аминов уменьшается с возрастанием взаимодействия между несвязанными p_z -электронами замещающей группы *D* и π -электронами ароматического кольца. На этом основании считается [48], что большое «голубое» смещение (1800 см^{-1}) переходов $\pi \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^{**}$ при адсорбции анилина силикагелем является следствием участия $2p_z$ -электрона в образовании водородной связи с поверхностными гидроксильными группами, в результате чего ослабляется связь этих $2p_z$ -электронов с π -электронной системой ароматического кольца.

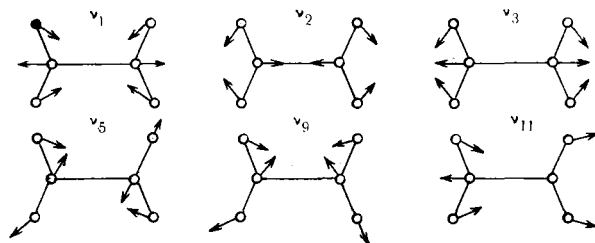
Большая полярность возбужденного состояния увеличивает диполь-дипольное взаимодействие и приводит к «красному» смещению [49]. Водородная связь понижает энергию основного состояния несвязанных электронов и приводит к «голубому» смещению [50]. Действием таких противоположных факторов объясняется «красное» смещение полос поглощения перехода $n \rightarrow \pi^*$ адсорбированных силикагелем азосоединений [49]. Увеличением полярности возбужденного состояния (более чем вдвое) в результате перехода с переносом заряда между группой NO_2 и ароматическим кольцом объясняется большое «красное» смещение [49], обычно наблюдаемое при адсорбции кремнеземами нитросоединений [45, 48]. Характерно, что изменение колебательного спектра адсорбированного нитробензола свидетельствует о слабом возмущении при этой адсорбции группы NO_2 [45].

Еще более чувствительной характеристикой изменений электронной конфигурации молекул служат величины интенсивностей полос поглощения. Из общей теории колебаний следует, что величина коэффициента

поглощения пропорциональна квадрату изменения вектора дипольного момента перехода и выражается формулой

$$\varepsilon = \text{const} \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q} \right)^2, \quad (9)$$

где Q — нормальная координата колебания. Общий дипольный момент μ можно представить в виде векторной суммы дипольных моментов связей. Чувствительность интенсивности полос поглощения к перераспределению заряда по этим связям под действием поверхности можно продемонстрировать на примере адсорбции молекулы этилена, нормальные колебания которой имеют форму

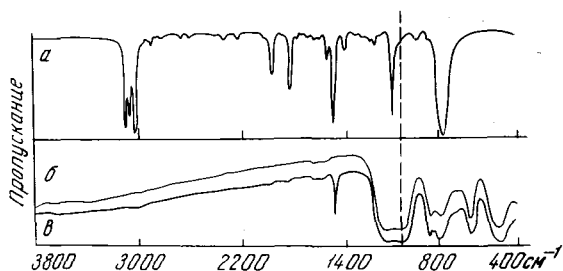


В свободном состоянии только колебания ν_9 и ν_{11} сопровождаются изменением дипольного момента и, согласно формуле (9), проявляются в спектре. Искажение электронной структуры должно приводить к изменению дипольного момента также и при колебаниях ν_1 и ν_5 , в результате чего такие колебания должны проявляться в ИК-спектре специфически адсорбированных молекул (нарушение правил альтернативного запрета). Действительно, при адсорбции этилена пористым стеклом наблюдалось появление полосы поглощения колебания ν_1 (3010 см^{-1}) [51] и полосы ν_5 (3070 см^{-1}) [52].

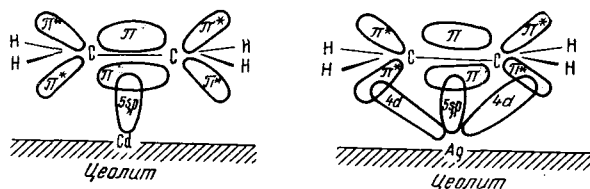
Таким образом, симметрия электронного облака этилена в адсорбированном состоянии понижается до C_{2v} [51]. Изменение колебательной структуры электронных полос бензола при адсорбции пористым стеклом указывает на потерю плоскости симметрии и оси симметрии шестого порядка [46]. Еще более резкие эффекты наблюдаются при адсорбции этилена катионированными цеолитами [53]. В этом случае очень интенсивные в свободном состоянии этилена полосы поглощения колебаний ν_9 и ν_{11} проявляются едва заметно, а запрещенные для свободного состояния колебания ν_3 (1331 см^{-1}) и ν_2 (1594 см^{-1}) отчетливо наблюдаются. Такое изменение интенсивности при адсорбции (на два порядка) значительно превышает изменение интенсивности при переходе молекул этилена из свободного в твердое состояние (только в 3 раза).

Столь сильный спектральный эффект изменения интенсивности был впервые отмечен для валентных колебаний O—H при адсорбции бензола катионированными цеолитами [54]. В то время как в спектре бензола в растворе интенсивности полос поглощения валентных колебаний C—H и C—C приблизительно равны (рис. 3, а), в спектре бензола, адсорбированного цеолитом NaX (кривая б), некоторые полосы, в частности полосы поглощения C—H, проявляются очень слабо. Такое большое изменение распределения заряда в молекуле при специфической адсорбции осуществляется, по-видимому, главным образом за счет изменения гибридизации орбит. Так, появление в спектре этилена, адсорбированного катионированным цеолитом, запрещенной полосы ν_3 (1331 см^{-1}) рассматривается как результат изменения гибридизации двойной связи [53].

При адсорбции кремнезема молекул, содержащих группу CN, наблюдается возрастание частот валентных колебаний C—N, связанное с увеличением силовой постоянной этой связи [55]. В работе [56] показано,



Р и с. 3. Инфракрасные спектры бензола в CCl_4 (а), исходного цеолита (б), цеолита с адсорбированным бензолом (в)



Р и с. 4. Схема образования связи молекулы этилена с ионообменными катионами цеолита CdX и AgX

что это вызвано возмущением свободных электронов азота при взаимодействии с гидроксильной группой кремнезема, следствием чего является увеличение s -характера орбит σ -связей азота с углеродом и связанное с этим повышение прочности связи $\text{C}-\text{N}$.

Интенсивность полосы поглощения гидроксильных групп при растворении фенола в бензоле и диэтиловом эфире изменяется соответственно лишь в 2,1 и 6,9 раза [41], а при адсорбции бензола и диэтилового эфира на гидроксильрованной поверхности кремнезема — в 9 и 24 раза [57]. Столь большое изменение обусловлено, по-видимому, не только различием свойств фенольных и силанольных гидроксидов, но и геометрией комплексов. В поверхностных комплексах не реализуется в полной мере направленность специфической связи объемных комплексов вследствие жесткой фиксации гидроксильных групп на поверхности кремнезема.

В настоящее время еще нет теории, объясняющей возникновение и направленность локальной связи при очень сильном специфическом молекулярном взаимодействии, переходящем в хемосорбцию. По-видимому, и в этом предельном случае, как и при образовании обычной химической связи [58], связь образуется в направлении максимального перекрывания электронных облаков. Так, получаемое из спектров [53] указание на отсутствие вращений молекул этилена при адсорбции цеолитом AgX объясняется образованием связи за счет перекрывания заполненной π -орбиты этилена с вакантной $5sp$ -орбитой иона серебра и перекрывания заполненной $4d$ -орбиты иона серебра с вакантной π^* -орбитой этилена (рис. 4). При адсорбции этилена цеолитом CdX взаимодействие осуществляется за счет перекрывания π - и $5sp$ -орбит, и молекула может вращаться вокруг этой связи.

Степень переноса заряда при специфической молекулярной адсорбции, как и в обычных комплексах [9], в большинстве случаев невелика. Полный перенос заряда с образованием радикал-катионов наблюдается при адсорбции декатионированным цеолитом анилина [59], антрацена [60] и дефениламина [61], в результате которой возникает сигнал электронного парамагнитного резонанса [60—63].

Однако необходимо иметь в виду, что такое явление может быть также результатом не столько первичного специфического взаимодействия, сколько передачи заряда при возбуждении. Так, при адсорбции бензола декатионированным цеолитом [59] образование радикал-катиона и появление сигнала ЭПР наблюдалось только после облучения адсорбированных молекул УФ-светом. Молекулы олефина, связанные водородной связью с гидроксильной группой декатионированного цеолита, образуют ион карбония только при термическом возбуждении [40].

Модель силового поля адсорбционного комплекса

Одним из путей исследования силового поля адсорбционных комплексов может быть анализ их потенциальных функций, находимых с помощью теории колебаний многоатомных молекул по частотам колебательного спектра [64]. Потенциальная энергия молекулы около положения равновесия может быть представлена в виде

$$U_q = 1/2 \sum_i \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right) q_i q_j = 1/2 \{q\} U |q\|, \quad (10)$$

где q — естественные координаты; V — потенциальная функция; U — квадратная симметричная матрица. Ее диагональные элементы называются силовыми коэффициентами, а недиагональные — постоянными взаимодействия. Силовые коэффициенты имеют сложный смысл [64]. Вследствие больших ограничений, связанных главным образом с недостатком числа частот, не удастся точно решить вековое уравнение [64]. Поэтому при решении адсорбционных задач целесообразно моделировать действие поля адсорбента на молекулу путем изменения элементов матрицы потенциальной энергии в уравнении (10) и изучения влияния этого изменения на частоты. Это предусматривает проведение большого числа расчетов на ЭВМ с построением зависимостей частот колебания от задаваемых значений силовых коэффициентов, связанных с отдельными элементами структуры молекул. Такой анализ позволяет установить тип связи или тип элемента в молекуле, с которыми в основном осуществляется это взаимодействие, и степень асимметрии возмущения молекулы. Такой подход наиболее целесообразен для простых и сильно специфически адсорбирующихся молекул групп B и D . К настоящему времени подобная обработка сделана для адсорбции на гидроксильрованной поверхности кремнезема и на катионированном цеолите аммиака [65], воды [66] и нитрилов [55].

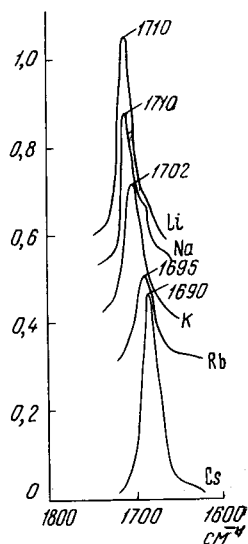
Нахождение же расчетом точных значений силовых постоянных локальной связи при специфическом взаимодействии молекулы с поверхностью требует знания геометрии поверхностного комплекса и всего его колебательного спектра. К настоящему времени такой расчет проведен только для хемосорбированных металлом простых молекул CO и NO [67]. Методы квантовой химии использованы пока только для анализа колебательного спектра хемосорбционных комплексов окиси углерода на металлах [68].

При теоретическом расчете частот колебаний в адсорбционном комплексе, например колебаний CN в адсорбированной молекуле HCN [69] или колебаний поверхностных гидроксильных групп кремнезема [70] и декатионированного цеолита [71], эти группы рассматриваются как гармонические или ангармонические осцилляторы. Общий гамильтониан комплекса строится с использованием потенциала возмущения, даваемого существующими теориями адсорбции.

СПЕКТРЫ АДсорбЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ И ЭНЕРГИЯ СПЕЦИФИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Выше было показано, что энергия специфического взаимодействия представляет только часть всей энергии взаимодействия молекул с адсорбентом, приблизительно выражаемой теплотой адсорбции. В изменении спектра основной вклад вносит именно эта энергия специфического молекулярного взаимодействия. Так, смещение поглощения электронного перехода $n \rightarrow \pi^*$ в УФ-области спектра дает величину энергии связи между несвязанными электронами одного партнера и другим взаимодействующим партнером, если не происходит возмущения возбужденного уровня [49]. Смещение полосы поглощения колебания, локализованного на какой-либо связи молекулы, также связано с энергией специфического воздействия на эту связь. Однако в настоящее время прямые методы определения энергии этой связи с помощью только спектров еще не разработаны. На основании спектроскопических данных можно определить энергию специфического взаимодействия с помощью корреляционных соотношений между этой энергией и изменениями спектра. Выше отмечалось (см. табл. 2), что для не очень сильных специфических взаимодействий молекул группы В с гидроксильными группами поверхности кремнезема существует приблизительно прямая пропорциональная зависимость между смещением полосы поглощения свободных гидроксильных групп поверхности $\Delta\nu_{OH}$ и величиной вклада ΔQ специфических взаимодействий в теплоту адсорбции, определяемой по формуле (2) [17, 57]. Аналогична связь между ΔQ , $\Delta\nu$ и изменением интенсивности этой полосы [57]. Вследствие уже отмеченной зависимости величины смещения от типа гидроксильной группы количественная связь между $\Delta\nu$ и ΔQ должна изменяться в зависимости от природы атома скелета адсорбента, к которому прикреплены гидроксильные группы. Так, например, величины $\Delta\nu_{OH}$ при адсорбции $(C_2H_5)_2O$ на гидроксильированных поверхностях окиси кремния и окиси алюминия составляют соответственно около 450 и 270 cm^{-1} [5] в согласии с уменьшением кислотности протонного центра при переходе к более амфотерной гидроокиси.

Кроме того, простая зависимость между спектральными и энергетическими характеристиками молекулярного взаимодействия имеет место лишь при небольшой энергии взаимодействия, не приводящей к изменению природы участвующей в специфическом взаимодействии связи, т. е. если не происходит сильного изменения характера гибридизации орбит или отрыва электрона. Примером такого более сложного соотношения между энергетическими и спектральными характеристиками взаимодействия является, по-видимому, сильная специфическая молекулярная адсорбция катионированными цеолитами. Изменение положения полос поглощения валентных колебаний CO в молекулах $(CH_3)_2CO$ [30], CO [72] и CO_2 [73] при адсорбции на катионированных цеолитах указывает по крайней мере на два различных типа взаимодействия, вероятно связанных с двумя различными местами фиксации обменных катионов. При адсорбции ряда специфически взаимодействующих молекул, таких, как вода [31, 32] и ацетон (рис. 5 [30]), смещение валентных колебаний OH и CO увеличивается с ростом обменных катионов. Причиной этого является, по-видимому, изменение расположения сильно возмущаемой части молекулы относительно



Р и с. 5. Положение полосы поглощения валентного колебания группы CO ацетона, адсорбированного цеолитами с различными катионами

но этих катионов и соседних отрицательно заряженных атомов кислорода скелета цеолита при изменении заряда и размера катиона. Результатом противоположного действия этих влияний может быть такое изменение силовой постоянной возмущаемых связей, которое зависит не только от обменного катиона.

Трудно выделить какую-либо характеристику молекул, которая для всех рассмотренных типов специфической молекулярной адсорбции связывала бы изменение в спектре со свойствами взаимодействующих партнеров. Выше уже отмечалось, что удовлетворительная корреляция между потенциалом ионизации адсорбированных молекул и смещением полосы поглощения гидроксильной группы наблюдается только для молекул родственной структуры [57]. Лучшее соответствие будет иметь место, если в этой зависимости учитывать не только потенциал ионизации, но и свойства молекулярных орбиталей взаимодействующих партнеров [40]. Только в случае полного переноса заряда между взаимодействующими партнерами должна иметь место определенная зависимость между частотой перехода с переносом заряда и потенциалом ионизации донора. Однако спектр переходов с переносом заряда при специфической молекулярной адсорбции еще не исследован.

ТЕРМОДИНАМИКА СПЕЦИФИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ

В то время как для газообразных веществ знание спектра внутренних электронных колебательных и вращательных переходов достаточно для расчета термодинамических функций с точностью, превышающей точность прямых измерений, для адсорбированных веществ аналогичная задача значительно сложнее. Для вычисления суммы по состояниям и расчета термодинамических функций адсорбированных молекул в общем случае необходимо знать следующее: 1) изменение частот внутренних колебаний адсорбированных молекул; 2) возмущение твердого тела; 3) частоты колебаний адсорбированных молекул относительно адсорбционного центра; 4) частоты либрационных колебаний адсорбированных молекул; 5) вклад, обусловленный энергетической неоднородностью адсорбционных центров, и 6) вклад, обусловленный взаимодействием адсорбированных молекул друг с другом [74].

Отмеченное выше сравнительно небольшое изменение частот большинства колебаний молекул при адсорбции позволяет пренебречь вкладом первого из этих факторов в термодинамические функции адсорбированных молекул. Обычно не учитывается и второй фактор, хотя возмущение поверхностных гидроксильных групп как осцилляторов [75] и свободных ротаторов [76] при специфической адсорбции отчетливо проявляется, и его можно учесть. Для расчета термодинамических функций адсорбированных веществ при локализованной адсорбции, которой обычно и соответствует сильная специфическая адсорбция, надо знать модель адсорбционного комплекса и частоты колебаний и вращений молекулы в этом комплексе (третий и четвертый факторы), а также иметь сведения о распределении молекул адсорбата на поверхности, т. е. учесть влияние пятого и шестого фактора.

Рассмотренные выше примеры изменения интенсивности и нарушения правил альтернативного запрета помогают в выборе модели адсорбционного комплекса и определении чисел симметрии. Важно также, что спектры указывают на сильное изменение изомерного состава вращательных изомеров при специфической адсорбции. Так, например, влияние адсорбционного поля адсорбентов II типа на изомерный состав смеси *гош*- и *транс*-форм 1,2-дихлорэтана усиливается при переходе от адсорбции на гидроксильированной поверхности кремнезема к адсорбции на катиониро-

ванной поверхности цеолитов [77]. Изменение контура полос при специфической адсорбции, как правило, указывает на подавление вращений вокруг двух главных осей молекулы. Ось вращения в адсорбционном комплексе, как при адсорбции CH_3Br на гидроксильной поверхности кремнезема [78], проходит через звено или связь в молекуле, осуществляющие специфическое взаимодействие, и через поверхностную гидроксильную группу. Случаи полного торможения вращения [как при адсорбции этилена цеолитом AgX (см. рис. 4 [53])] редки. Нахождение самих частот колебаний и вращений молекул в адсорбционном комплексе затрудняется в настоящее время методическими условиями, поскольку эти частоты лежат в далекой ИК-области спектра. Однако уже появляются работы [79], в которых наблюдается спектр колебаний самих адсорбированных молекул относительно поверхности.

К настоящему времени еще не проведены расчеты, в которых использовались бы все данные спектральных методов. В большинстве случаев проводится лишь расчет термодинамических функций (в первую очередь энтропии) для различных моделей адсорбционного комплекса. Из сравнения рассчитанных таким образом величин с экспериментальными делаются выводы о подвижности молекул на поверхности. Примерами могут служить расчеты энтропии молекул воды, адсорбированных цеолитами [80] и кремнеземами [81], и молекул бензола, адсорбированных кремнеземами [82—84].

НЕКОТОРЫЕ ПЕРСПЕКТИВЫ

К настоящему времени разработаны достаточно надежные способы оценки по экспериментальным теплотам адсорбции величин вклада, вносимого специфическим молекулярным взаимодействием адсорбата—адсорбент. Теоретические же расчеты этого вклада еще не дают общих надежных решений, справедливых для специфических взаимодействий разного характера, главным образом вследствие отсутствия достаточно обоснованных моделей адсорбционных комплексов. Необходимая для развития теоретических работ информация об электронной структуре таких комплексов и о подвижности образующих этот комплекс молекул и функциональных групп поверхности может быть получена спектральными методами.

Для большей полноты и достоверности получаемых спектральных данных необходимо, чтобы каждый спектр, каждая спектральная характеристика дополнялись данными о кристаллографической, химической и электронной структуре объема и поверхности твердого тела и данными о теплоте и энтропии адсорбции, а по возможности также и о теплоемкости адсорбционных комплексов. Эти данные надо получать одновременно со съемкой спектра или отдельно, но в тех же условиях. Полнота и ценность информации, получаемой спектральными методами, существенно возрастает при комплексном использовании методов оптической и радиоспектроскопии. Поэтому для дальнейшего развития теоретических работ на основании такого комплекса данных существенное значение имеет усовершенствование методики спектрального исследования и главным образом повышение чувствительности и разрешения спектрометров. Эти методические усовершенствования в сочетании с прямыми измерениями количества адсорбированных молекул дадут возможность получать количественные значения спектральных параметров взаимодействия — величин оптических плотностей и поляризации полос поглощения колебательного спектра.

Развитие расчетных методов позволит, в свою очередь, перейти от получаемых отсюда значений электрооптических параметров к характерис-

тикам изменений распределения электронного заряда в молекуле и ориентации ее отдельных частей по отношению к центрам адсорбции на поверхности. Разрешение вращательной структуры колебательных полос даст возможность получения важной для молекулярной теории адсорбции информации о вращениях или либрационных колебаниях молекул относительно этих центров. Применение спектрометров для далекой ИК-области позволит непосредственно измерить значения частот этих колебаний и вращений. Одновременное проведение этих исследований с исследованием вторых моментов полос поглощения сигналов ЯМР и измерением времен релаксации адсорбированных молекул позволит перейти к точному молекулярно-статистическому расчету термодинамических характеристик адсорбционных равновесий.

Значительные возможности в исследовании механизма взаимодействия (а в предельном случае — и строения электронных уровней адсорбционного комплекса) даст получение количественных характеристик взаимодействия из электронных спектров — величин смещения электронных уровней и сил осцилляторов. При этом успехи, достигнутые в области квантовой химии, позволяют надеяться на возможность получения информации о строении молекулярных орбит специфических адсорбционных комплексов и о характере связи взаимодействующих партнеров. Большое значение для интерпретации электронных спектров адсорбированных молекул будут иметь также расчеты методами квантовой химии спектра ионов — предельных форм при специфической адсорбции молекул, возникающих в результате полного переноса заряда при взаимодействии с поверхностью. В области экспериментальных исследований в этом случае должно быть уделено большое внимание выяснению роли возбужденных состояний в специфическом взаимодействии вообще и роли возбуждения в образовании ионных форм специфически адсорбированных молекул.

Л и т е р а т у р а

1. А. В. Киселев. Ж. физ. химии, 38, 2753 (1964); 41, 2470 (1967).
2. А. В. Киселев, Я. И. Яшин. Газо-адсорбционная хроматография. М., «Наука», 1967.
3. Д. П. Пошкус. Настоящий сборник, стр. 9.
4. П. Бройер А. А. Лопаткин. Настоящий сборник, стр. 23.
5. A. V. Kiselev, A. V. Uvarov. Surface Sci., 6, 399 (1967).
6. R. M. Barrer. J. Colloid Interface Sci., 21, 415 (1966).
7. D. H. Everett. Сб. «Gas chromatography», ed. A. Goldup. London, Institute of Petroleum, 1965, p. 219; C. Vidal-Madjar, G. Guiochon. Separation Sci., 2, 155 (1967).
8. Б. Г. Бельский, Э. С. Ганкина. Сб. «Физико-химические методы изучения, анализа и фракционирования биополимеров». Л., «Наука», стр. 273.
9. Л. Эндрюс, Р. Кифер. Молекулярные комплексы в органической химии. М., «Мир», 1967.
10. R. S. Mulliken. J. Amer. Chem. Soc., 74, 811 (1952).
11. Г. С. Пиментел, А. Л. Мак-Клеллан. Водородная связь, М., ИЛ, 1964; Н. Д. Соколов. Сб. «Водородная связь». М., «Наука», 1964, стр. 7.
12. С. П. Мак-Глинн. Усп. химии, 29, 1149 (1960); В. П. Парини. Усп. химии, 31, 822 (1962).
13. Б. Г. Аристов, А. Г. Безус, Г. И. Березин, В. А. Силицын. Настоящий сборник, стр. 367.
14. О. М. Джигит, А. В. Киселев, Г. Г. Муттик. Коллоидн. ж., 23, 504 (1961).
15. О. М. Джигит, С. П. Жданов, А. В. Киселев, Т. А. Мельникова, К. Н. Микос, Г. Г. Муттик. Ж. физ. химии, 41, 1431 (1967); О. М. Джигит, К. Карпинский, А. В. Киселев, Т. А. Мельникова, К. Н. Микос, Г. Г. Муттик. Ж. физ. химии, 42, 198 (1968).

16. Г. А. Галкин, А. В. Киселев, В. И. Лыгин. Ж. физ. химии, 41, 740 (1967).
17. В. Я. Давыдов, А. В. Киселев, В. И. Лыгин. Докл. АН СССР, 147, 131 (1962); В. Я. Давыдов, А. В. Киселев, Б. В. Кузнецов. Ж. физ. химии, 39, 2058 (1965).
18. Г. А. Галкин, А. В. Киселев, В. И. Лыгин. Кинетика и катализ, 5, 935, 1040 (1964).
19. В. Я. Давыдов, А. В. Киселев, Б. В. Кузнецов. Ж. физ. химии, 44, 1 (1970).
20. Я. де-Бур. Электронная эмиссия и явления адсорбции. М., ОНТИ, 1936; Б. В. Ильин. Природа адсорбционных сил. М.—Л., Гостехтеоретиздат, 1952.
21. O. M. Dzhigit, A. V. Kiselev, G. G. Muttik. J. Phys. Chem., 66, 2127 (1962).
22. L. E. Drain. Trans. Faraday Soc., 49, 650 (1953).
23. G. L. Kingston. The Structure and Properties of Porous Materials. Ed. D. H. Everett, F. Stone. London, Butterworth, 1958.
24. R. M. Barrer, R. M. Gibbons. Trans. Faraday Soc., 61, 948 (1965).
25. А. В. Киселев, Д. П. Пошкус. Докл. АН СССР, 120, 834 (1958).
26. А. В. Киселев, Я. Коутецки, И. Чижек. Докл. АН СССР, 137, 638 (1961); Я. Коутецки, И. Чижек. Ж. физ. химии, 36, 1508 (1962).
27. M. R. Basila. J. Chem. Phys., 35, 1151 (1961).
28. А. Н. Теренин. Сб. «Поверхностные соединения и их роль в явлениях адсорбции», Изд. МГУ, 1957, стр. 206.
29. Г. А. Галкин, А. В. Киселев, В. И. Лыгин. Ж. физ. химии, 42, 1470 (1968), 43, 1992, 2309 (1969).
30. К. Т. Геодакян, А. В. Киселев, В. И. Лыгин. Ж. физ. химии, 41, 464, 904 (1967).
31. L. Bertsch, H. W. Habgood. J. Phys. Chem., 67, 1621 (1963).
32. С. П. Жданов, А. В. Киселев, В. И. Лыгин, Т. И. Титова. Ж. физ. химии, 38, 2408 (1964).
33. К. Т. Геодакян, А. В. Киселев, В. И. Лыгин. Ж. физ. химии, 43, 201 (1969).
34. I. D. Chapman, H. L. Hair. Trans. Faraday Soc., 61, 1507 (1965).
35. M. J. D. Low, N. Ramasubramanian. J. Phys. Chem., 71, 730 (1967).
36. С. П. Жданов, А. В. Киселев, В. И. Лыгин, Т. И. Титова. Ж. физ. химии, 40, 1041 (1966).
37. J. B. Uytterhoeven, L. G. Christner, W. K. Hall. J. Phys. Chem., 69, 2117 (1965).
38. M. R. Basila. J. Phys. Chem., 71, 467 (1967).
39. Н. М. Кузьменко. Дипломная работа. Химфак МГУ, 1967.
40. B. V. Liengme, W. K. Hall. Trans. Faraday Soc., 62, 3229 (1966).
41. А. В. Киселев, В. И. Лыгин, Р. В. Стародубцева. Коллоидн. ж., 31, 68 (1969).
42. А. В. Киселев, В. И. Лыгин. Усп. химии, 31, 351 (1962).
43. G. A. Galkin, A. V. Kiselev, V. I. Lygin. Trans. Faraday Soc., 60, 431 (1964).
44. C. L. Angell, P. C. Shaffer. J. Phys. Chem., 69, 3463 (1965).
45. В. Н. Абрамов, А. В. Киселев, В. И. Лыгин. Ж. физ. химии, 37, 1044 (1964).
46. A. Ron, M. Folman. J. Phys. Chem., 36, 2449 (1962).
47. F. A. Matsen. J. Amer. Chem. Soc., 72, 5243 (1950).
48. M. Robin, K. Trueblood. J. Amer. Chem. Soc., 79, 5138 (1957).
49. P. A. Leermakers, H. T. Thomas, L. D. Weis, F. C. James. J. Amer. Chem. Soc., 88, 5075 (1966).
50. G. J. Bradley, M. Kasha. J. Amer. Chem. Soc., 77, 4462 (1955).
51. N. Scheppard, D. J. C. Yates. Proc. Roy. Soc., A238, 69 (1956).
52. L. H. Little. J. Chem. Phys., 34, 342 (1961).
53. J. L. Carter, D. L. C. Yates, P. J. Lucchesi, J. J. Elliot, V. Kevorkian. J. Phys. Chem., 70, 1126 (1966).
54. В. Н. Абрамов, А. В. Киселев, В. И. Лыгин. Ж. физ. химии, 37, 1156 (1963).
55. К. Т. Геодакян, А. В. Киселев, В. И. Лыгин. Ж. физ. химии, 40, 1584 (1966).
56. В. Н. Филимонов, Д. С. Быстров. Оптика и спектроскопия, 12, 66 (1962).
57. Г. А. Галкин, А. В. Киселев, В. И. Лыгин. Ж. физ. химии, 41, (1967).
58. Ч. Коулсон. Валентность. М., «Мир», 1965.
59. А. В. Киселев, В. И. Лыгин, Л. А. Купча. Кинетика и катализ, 7, 705 (1966).
60. В. И. Лыгин, Л. А. Купча, Л. В. Минеева. Кинетика и катализ, 9, 840 (1968).

61. А. В. Киселев, В. И. Лыгин, Л. А. Рупча. Кинетика и катализ, 8, 475 (1967).
62. D. N. Stamires, J. Turkevich. J. Amer. Chem. Soc., 88, 749 (1964).
63. А. В. Киселев, В. И. Лыгин, М. Ш. Розенберг. Кинетика и катализ, 7, 907 (1966).
64. Л. А. Грибов. Введение в теорию и расчет колебательных спектров многоатомных молекул. Изд. ЛГУ, 1965.
65. В. Н. Абрамов, А. В. Киселев, В. И. Лыгин. Ж. физ. химии, 37, 1867 (1964).
66. В. Н. Абрамов, А. В. Киселев, В. И. Лыгин. Ж. физ. химии, 39, 123 (1965).
67. G. Blyholder. J. Chem. Phys., 36, 2036 (1962); G. Blyholder, M. C. Allen. J. Phys. Chem., 69, 3998 (1965).
68. G. Blyholder. J. Phys. Chem., 68, 2772 (1964); H. H. Dunken, Ch. Opitz. Z. Chemie, 6, 390 (1966).
69. Y. Kozirovski, M. Folman. Trans. Faraday Soc., 62, 808 (1966).
70. G. J. Fronsdorff, G. L. Kington. Trans. Faraday Soc., 55, 1173 (1959).
71. A. R. Cooper, C. W. Crowne, P. G. Farrell. Trans. Faraday Soc., 63, 461 (1967).
72. C. L. Angell, P. C. Shaffer. J. Phys. Chem., 70, 1413 (1965).
73. J. W. Ward, H. W. Habgood. J. Phys. Chem., 70, 1178 (1966).
74. G. L. Kington. Сб. «The Structure and properties of porous materials», ed. D. H. Everett, F. Stone. London, Butterworth, 1958, p. 247.
75. А. В. Киселев, В. И. Лыгин. Коллоидн. ж., 21, 581 (1959).
76. J. B. Pery. J. Phys. Chem., 70, 2937 (1966).
77. А. В. Киселев, В. И. Лыгин, И. Ф. Московская. Ж. физ. химии, 40, 2319 (1966).
78. M. V. Mathieu, N. Sheppard, D. J. C. Yates. Z. Electrochem., 64, 734 (1960).
79. V. Lorenzelli, G. B. Bonini. Atti Accad. Naz. Lincei, Rend. Classe, Sci. fis. mat. nat., 38, 312 (1965); V. Lorenzelli. Atti Accad. naz. Lincei, Rend. Classe Sci. fis. mat. nat., 38, 697 (1965); V. Lorenzelli, F. Gesmundo. Ann. Chimica, 55, 628 (1965); F. Gesmundo, G. Randi. Atti Accad. naz. Lincei, Rend. Classe Sci. fis. mat. nat., 39, 497 (1965).
80. R. M. Barrer. Trans. Faraday Soc., 40, 347 (1944).
81. А. В. Киселев, В. И. Лыгин. Коллоидн. ж., 23, 157 (1961).
82. А. В. Киселев, В. И. Лыгин. Коллоидн. ж., 23, 547 (1961).
83. A. Ron, M. Folman, O. Schnepp. J. Chem. Phys., 36, 2449 (1962).
84. В. М. Грязнов, В. Д. Ягдовский. Ж. физ. химии, 60, 227 (1966).

ПРИРОДА АДсорбции НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМАХ И ЦЕОЛИТАХ

И. Е. НЕЙМАРК

*Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского
АН Украинской ССР, Киев*

До недавнего времени считали, что в случае вандерваальсовой адсорбции энергии взаимодействия между данным газом и адсорбентами разной природы не очень различны. Предполагали, что химическая природа поверхности адсорбента для физической адсорбции не существенна и величина адсорбции данного вещества на единицу поверхности любого адсорбента является одной и той же. На этих представлениях был основан широко распространенный метод БЭТ, используемый для определения удельной поверхности по низкотемпературной адсорбции азота или других адсорбатов. При этом принималось, что молекулярная площадка адсорбата остается величиной постоянной.

Однако в последние годы накоплен большой экспериментальный материал [1—13], указывающий на то, что изменение химической природы поверхности адсорбента путем проведения химических реакций приводит к изменению адсорбционной активности не только веществ, адсорбция которых является результатом электростатического взаимодействия, но и веществ, адсорбирующихся только в результате дисперсионного взаимодействия. Так, по мере замещения поверхностных гидроксильных групп силикагеля органическими радикалами или атомами фтора адсорбция паров как полярных, так и неполярных веществ уменьшается. Наиболее сильно это уменьшение выражено для паров воды, спиртов, в меньшей мере — для паров бензола и еще в меньшей степени для азота и аргона.

В связи с тем, что электронная *d*-оболочка кремния не заполнена, распределение электронной плотности в гидроксильных группах поверхности силикагеля таково, что в них отрицательный заряд сильно смещен к атому кислорода, а атом водорода частично протонизирован и образует протонный кислотный центр [14, 15]. Это обстоятельство обеспечивает специфическое взаимодействие поверхности кремнезема со связями или звеньями молекул, обладающих сосредоточенной на периферии электронной плотностью [14]. Поэтому, естественно, что при частичном или полном замещении гидроксильных групп кремнезема атомами фтора или органическими радикалами вследствие выключения из адсорбционного процесса всех или части гидроксильных групп наблюдается уменьшение адсорбции веществ, у которых в адсорбционном взаимодействии играет роль донорно-акцепторная компонента.

При помощи ИК-спектроскопии было показано [16], что адсорбция паров ацетонитрила, хлороформа и аммиака на частично фторированной поверхности силикагеля не приводит к каким-либо изменениям в полосе, соответствующей гидроксильным группам, связанным водородной связью с фтором. Полоса свободных гидроксильных групп при адсорбции на таких силикагелях изменяется так же, как и при адсорбции на обычных силикатных адсорбентах. Аналогичная картина наблюдалась и для фенилсиликагеля. При адсорбции указанных адсорбатов изменяется полоса только

свободных гидроксильных групп, уменьшаясь по интенсивности. Отсюда сделано заключение, что только свободные гидроксильные группы принимают участие в адсорбции полярных веществ. Для этих адсорбатов вклад дисперсионной компоненты в адсорбцию не имеет существенного значения. Было показано [17], что при одинаковой степени замещения гидроксильных групп силикагеля фтором или органическими группами (метильными, этильными, пропильными и другими насыщенными радикалами) падение величин адсорбции полярных веществ неодинаково. Так, например, на фторированном силикагеле адсорбция метанола примерно в 30 раз меньше, чем на исходном гидроксильрованном образце, а на метилированном — в 1,4 раза. Такое изменение адсорбции связано с тем, что поглощение полярных веществ на модифицированном кремнеземе происходит в основном на свободных, не возмущенных взаимодействием с окружением и не экранированных гидроксильных группах. Роль дисперсионных сил в адсорбции этих веществ мала.

Методом ИК-спектроскопии было показано, что в результате замещения гидроксильных групп силикагеля на атомы фтора свободных гидроксильных групп на поверхности практически не остается [16], а оставшиеся гидроксильные группы возмущены в результате образования водородной связи $\text{OH}\dots\text{F}$. В связи с этим адсорбция воды и метанола на частично фторированной поверхности силикагеля невелика. В случае метилированных образцов образование водородной связи между OH - и CH_3 -группами исключено, и оставшиеся доступными гидроксильные группы являются свободными и принимают участие в адсорбции полярных веществ.

Анализ причин, вызывающих уменьшение адсорбционной активности модифицированных силикагелей по парам веществ, адсорбирующихся за счет дисперсионных сил, был дан в работах [18, 19]. В них проведен оценочный расчет констант дисперсионного взаимодействия модифицированных поверхностей с молекулами адсорбата. В работе [18] это сделано для взаимодействия фторированной и метилированной поверхностей силикагеля с молекулами азота, циклогексана, бензола, а в работе [19] — для взаимодействия ароматических молекул с поверхностью кремнезема, модифицированной триметилсилильными группами. На основании этих расчетов был сделан вывод о том, что причиной резкого уменьшения адсорбции углеводов и других неполярных молекул на модифицированных поверхностях является сильное ослабление потенциала дисперсионных сил притяжения. Это ослабление вызвано отодвиганием молекул адсорбата от кремнеземного остова для метилированных силикагелей и малым значением констант дисперсионного взаимодействия для фторированных кремнезёмов.

Экспериментальным подтверждением сделанных выводов служат результаты работы [20] по исследованию влияния природы и размера органических радикалов модифицирующего слоя на их адсорбционные свойства. Было показано, что по мере увеличения размеров радикала, т. е. с ростом расстояния молекул адсорбата от кремнеземного остова, уменьшается адсорбционная способность модифицированного силикагеля.

Уменьшение адсорбции азота, криптона и других адсорбатов на единицу поверхности модифицированных адсорбентов [6, 14] указывает, что принятое ранее при расчете удельных поверхностей адсорбентов допущение о постоянстве молекулярных площадок адсорбата неверно. На таких адсорбентах не размеры молекулы адсорбата определяют величину молекулярной площадки, а топография самой химической поверхности адсорбента становится определяющим фактором. Молекулярные площадки существенно возрастают по мере замещения OH -групп на атомы фтора или органические радикалы.

При модифицировании поверхности силикагеля наблюдается значительное понижение величины a_m , отвечающей по теории БЭТ образованию

сплошных молекулярных слоев. Так как величина удельной поверхности $S = a_m N \omega_0$ при модифицировании мало изменяется, то формальным следствием является резкое возрастание молекулярных площадок ω_0 адсорбата. Следовательно, можно говорить лишь о формальном применении уравнения изотермы адсорбции БЭТ для модифицированных адсорбентов. Определение удельной поверхности модифицированных адсорбентов методом БЭТ (даже по адсорбции азота или благородных газов) не надежно из-за незнания величин молекулярных площадок, которые зависят от природы поверхности.

На основании классификации молекул и адсорбентов по их способности к неспецифическим и специфическим молекулярным взаимодействиям, предложенной Киселевым [21], можно рассматривать модифицирование поверхности кремнезема как ослабление специфичности взаимодействия за счет уменьшения числа гидроксильных групп, а также как резкое ослабление неспецифического взаимодействия благодаря отодвиганию адсорбирующихся молекул от кремнеземного остова. Мерой вклада специфических локальных взаимодействий молекул с сосредоточенной электронной плотностью в общую энергию взаимодействия является, как это показано в работе [22], разность между теплотой адсорбции на специфическом адсорбенте и теплотой адсорбции этих же молекул на соответствующем неспецифическом адсорбенте.

Для прямого экспериментального исследования взаимодействий молекул различного строения только с определенными функциональными группами были синтезированы [23—33] аминокремени, карбоксисульф-, олефинокремени, кремнеземы, покрытые водородным слоем, и изучены их адсорбционные и другие физико-химические свойства. Такие поверхности с фиксированными функциональными группами, которые придают им определенную специфичность и концентрацию которых можно менять в известных пределах, представляют значительный интерес для изучения межмолекулярных взаимодействий.

Было показано [23, 26, 27], что на аминокремени адсорбция веществ, у которых в адсорбционном взаимодействии с поверхностью играют роль дисперсионные силы, значительно меньше, чем на гидроксильных силикагелях. Это объясняется, так же как и для силикагелей, модифицированных насыщенными радикалами, отодвиганием молекул этих адсорбатов от кремнеземного остова в результате замены гидроксильных большими по размерам органоаминными группами. При исследовании методом ИК-спектроскопии взаимодействия невозмущенных поверхностных аминогрупп на кремнеземе с полярными молекулами — алифатическими спиртами, диэтиловым эфиром и ацетонитрилом — наблюдалось уширение полосы поглощения валентных колебаний N—H. Это уширение — одно из спектральных проявлений образовавшейся водородной связи между молекулами адсорбата и поверхностными аминогруппами.

Величина смещения полосы в длинноволновую часть спектра $\Delta\nu_{N-H}$ зависит от природы алифатического спирта и увеличивается с ростом длины углеводородной цепи. Эта величина слабо зависит от заполнения поверхности при адсорбции спиртов. Найдена линейная зависимость между потенциалом ионизации спиртов и величинами смещения $\Delta\nu_{N-H}$ [27]. При адсорбции диэтилового эфира и ацетона смещение меньше, чем для спиртов. Для ацетонитрила смещение полосы наименьшее, что хорошо коррелируется с довольно высоким значением потенциала ионизации для этого адсорбата.

Однако следует учесть, что способность NH_2 -групп к образованию водородной связи намного меньше, чем у OH -групп. Об этом говорят величины смещения полосы поглощения при адсорбции ацетона и диэтилового эфира, которые на порядок выше [34]. Показано [28], что аминокремени проявляют большую адсорбционную активность к углекислому газу

и кислотам. Значительное возрастание величины адсорбции в начальных участках изотерм сорбции свидетельствует об интенсивном взаимодействии адсорбат — адсорбент. При адсорбции хлористого водорода и уксусной кислоты в спектрах появляется ряд новых непрерывных полос поглощения. Спектральная картина восстанавливается лишь после тренировки образцов в вакууме при 250° С. Образующиеся новые полосы при адсорбции кислот на аминоорганокремнеземах свидетельствуют об образовании солей типа $\text{NH}_3^+ \cdots \text{Cl}^-$ и $\text{NH}_3 - \text{CH}_3\text{COO}^-$. Следовательно, сильные специфические взаимодействия могут перейти в хемосорбцию.

Исследована [24, 35, 36] адсорбция молекул различной электронной структуры на кремнеземах, поверхность которых покрыта сульфо- и карбоксильными группами. Бензол и гептан адсорбируются на поверхности таких адсорбентов хуже, чем на исходной. Однако адсорбция по отношению к метанолу и диэтиламину существенно увеличивается. Это объясняется тем, что сильноокислая сульфогруппа по способности хемосорбировать метиловый спирт и диэтиламин намного активнее, чем гидроксил. То же можно сказать и о карбоксипроизводных кремнезема. Изотермы адсорбции паров метанола, диэтиламина и пиридина на этих адсорбентах лежат выше, чем изотермы адсорбции на исходном гидроксильном кремнеземе. Наблюден необратимый гистерезис адсорбции, что указывает на интенсивное взаимодействие молекул указанных веществ с поверхностными карбоксильными группами органокремнеземов. Значительная хемосорбция пиридина и диэтиламина, вероятно, объясняется образованием соответствующих химических соединений. Молекулы метанола, по-видимому, удерживаются поверхностными карбоксильными группами за счет водородных связей и, возможно, за счет образования поверхностных эфиров.

Таким образом, модифицированные поверхности кремнеземов органическими радикалами с четко выраженными основными или кислотными свойствами приводят к получению специфических адсорбентов, избирательно поглощающих вещества кислого или основного характера, для которых такие радикалы являются активными центрами адсорбции. Характер адсорбционных свойств модифицированных кремнеземов с функциональными группами определяется как размерами радикалов, так и его химическими свойствами.

Было показано [37], что взаимодействие с нитрильной поверхностью увеличивается при переходе от молекул, способных только к неспецифическому взаимодействию, к молекулам, способным к специфическому взаимодействию. Сильнее всего адсорбируются спирты, нитрилы и нитросоединения, обладающие очень большими дипольными моментами.

Представляют интерес кремнеземы, поверхность которых покрыта олефиновыми группами. Исследованы [31—33] метилвинильные, метилаллильные, винильные, метакрилатные, стирильные кремнеземы. Изучены изотермы сорбции паров метанола, бензола и гептана. Увеличение степени замещения ОН-групп силикагелей органическими радикалами с ненасыщенными связями приводит к уменьшению адсорбционной способности модифицированных силикагелей. Однако адсорбция метанола и бензола на олефинокремнеземах выше, чем на кремнеземах, покрытых насыщенными органическими радикалами такой же величины.

Наблюдается некоторая специфичность в адсорбции на поверхности олефиноорганокремнеземов метилметакрилата, винилацетата. Изучение адсорбции этих веществ при помощи ИК-спектроскопии показало, что в этом случае образуются ассоциаты за счет взаимодействия π -связей поверхностных олефиновых групп с адсорбируемыми молекулами, содержащими двойные связи.

Особый интерес представляет так называемый водородный силикагель (гель гидридполисилоксана) [38—41]. Поверхность такого силикагеля

Таблица 1

Типы взаимодействий модифицированных поверхностей кремнезема с молекулами адсорбата различной электронной структуры [21]

Атомы или группы атомов на поверхности SiO_2	Типы молекул адсорбата		
	С σ -связями или со специфически симметричными оболочками (алканы, благородные газы)	С π -связями или со свободными электронными парами (ароматические углеводороды, алкены, алкины, азот)	Полярные молекулы (вода, аммиак, спирты)
Атомы фтора	Неспецифическое взаимодействие в основном дисперсионной природы. Адсорбция всех адсорбатов ниже, чем на гидроксильной поверхности вследствие малых значений констант дисперсионного взаимодействия		
Алкильные радикалы (CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 и др.)	Неспецифическое взаимодействие в основном дисперсионной природы. Адсорбция всех адсорбатов ниже, чем на гидроксильной поверхности вследствие больших расстояний молекул адсорбата от кремнеземного остова		
Аминогруппы	Неспецифическое взаимодействие	Специфическое + неспецифическое взаимодействия	Очень слабое неспецифическое взаимодействие и сильное специфическое взаимодействие, переходящее в хемосорбцию
Атомы водорода	То же	Неспецифическое взаимодействие. (По отношению к фенолу и нитробензолу — слабоспецифическое взаимодействие.)	Неспецифическое взаимодействие
Алкенильные радикалы ($\text{CH}_2=\text{CH}-$; $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$; $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$)	» »	Неспецифическое взаимодействие. (По отношению к метилметакрилату, винилацетату — специфическое взаимодействие с образованием ассоциатов.)	Слабое неспецифическое + специфическое взаимодействия
Сульфогруппы, карбоксигруппы	» »	Специфическое + неспецифическое взаимодействия	Очень слабое неспецифическое взаимодействие и сильное специфическое (по отношению к основаниям) взаимодействие, переходящее в хемосорбцию
Нитрильные группы	» »	То же	Слабое неспецифическое и очень сильное (по отношению к нитролам, нитросоединениям, спиртам) взаимодействия

равномерно покрыта атомами водорода, которые не способны к образованию водородных связей. Поэтому адсорбция паров воды на ксерогеле гидридполисилоксана во всем интервале относительных давлений не происходит. Даже при давлениях насыщения на поверхности такого адсорбента не образуется плотного монослоя, что ведет к полному отсутствию капиллярной конденсации. По тем же причинам слабо адсорбируется на гидридполисилоксане метанол. Между тем вследствие малого радиуса атомов водорода и близкого расстояния остова кремнезема от адсорбирующейся молекулы ксерогель гидридполисилоксана весьма органотропен и его адсорбционная активность по парам углеводородов не ниже, чем на гидроксильном силикагеле с той же удельной поверхностью.

Гидридная поверхность не является строго неполярной. Атомы водорода несут некоторый отрицательный заряд. Как известно, кислород силоксановой связи обладает слабыми электронодонорными свойствами.

Однако в зависимости от того, с какими другими атомами связан кремний, полярность силоксановой связи может быть разной. Очевидно, она будет неодинакова для связей $\begin{array}{c} | \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{OH} \\ | \end{array}$ и $\begin{array}{c} | \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{H} \\ | \end{array}$. Этим, вероят-

но, объясняется то, что на поверхности гидридполисилоксана [41] лучше адсорбируются молекулы ароматических соединений с полярными группами (фенол, нитробензол), чем молекулы бензола. Потенциальными центрами, ответственными за специфическое взаимодействие молекул адсорбата с поверхностью гидридполисилоксана, вероятно, могут быть атомы кремния с вакантными $3d$ -орбитами силоксановой связи [42—44].

Данные о способности различных модифицированных поверхностей к взаимодействию с молекулами разной электронной структуры сведены в табл. 1.

Как уже отмечалось [45], цеолиты могут быть отнесены к адсорбентам со специфической поверхностью, несущей сосредоточенные положительные заряды, расположенные около рассредоточенных отрицательных зарядов решетки. Поэтому при адсорбции полярных молекул и неполярных молекул с π -связями будут проявляться специфические взаимодействия. Изменяя электронную структуру поверхности путем ионного обмена, можно подойти к выяснению механизма адсорбционных взаимодействий с молекулами адсорбата различного электронного строения. В связи с этим в следующем разделе статьи будет рассмотрена природа адсорбции на цеолитах, модифицированных методом катионного обмена. Мы ограничимся лишь рассмотрением роли катионов, компенсирующих заряд решетки цеолита, в явлениях адсорбции молекул разного геометрического и электронного строения

ПРИРОДА АДсорбЦИИ НА ЦЕОЛИТАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАТИОННЫМ ОБМЕНОМ

Молекулярно-ситовые свойства цеолитов определяются прежде всего соотношением размеров окон и критическим диаметром молекул поглощаемого вещества. Размеры окон в значительной степени зависят от размеров катионов, размещенных в непосредственной близости к этим окнам. Путем обмена ионов натрия в цеолитах на другие катионы можно регулировать размеры входных отверстий в полости и, следовательно, молекулярно-ситовые свойства цеолитов (см., например [46, 47] и табл. 2).

Величина адсорбции на цеолитах, в особенности молекул полярных веществ, в значительной мере определяется специфическим взаимодействием молекул адсорбата с катионами и поэтому (кроме величины радиуса катиона и его положения в анионном каркасе) важное значение для адсорбции имеет заряд и деформируемость катиона. Помимо взаимодействия с положительным зарядом катионов молекула адсорбата испытывает сильное дисперсионное взаимодействие со стороны других атомов, образующих стенки каналов цеолита. Один из наиболее важных вопросов адсорбционного взаимодействия на цеолитах — выяснение природы активных центров на их поверхности.

Чтобы установить роль катионов, компенсирующих заряд решетки цеолита в явлениях адсорбции, рассмотрим экспериментальный материал по адсорбции молекул разной электронной структуры на различных катионообменных формах цеолитов. Для большей наглядности эти данные сведены в табл. 2.

Наибольшее число исследований было посвящено адсорбции воды [47—56, 60, 83].

По мере замещения натрия в цеолитах А и Х на другие катионы их адсорбционные свойства по парам воды резко изменяются. По избиратель-

Т а б л и ц а 2

Влияние ионообменного катиона в цеолите на адсорбцию молекул разной электронной структуры

Адсорбат	Адсорбционная активность цеолита в зависимости от природы катиона	Метод исследования	Примечание	Литература
Вода	$Mg^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Ca^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$	Адсорбция, калориметрия (теплоты смачивания)	Корреляция с энергетическими характеристиками катионов	[48—51]
	$Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$	ЯМР	Корреляция с временем пребывания молекул воды у тех же катионов в растворе	[52, 53]
	$Mg^{2+} > Li^+ > Ca^{2+} > Na^+ > K^+$	Адсорбция	Ионные радиусы изменяются в обратном порядке	[54]
	$Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$			
	$Li^+ > Na^+ > NH_4^+ > K^+$	ИК-спектроскопия	Корреляция между радиусом иона и его поляризуемостью	[55]
	$Mn^{2+} > Ni^{2+} > Ag^+ > Cu^{2+} > Na^+ > Ca^{2+}$	Адсорбция		[56]
	$Mg^{2+} > Na^+$	Измерение диэлектрических свойств	При малых заполнениях центрами адсорбции служат катионы	[57]
Аммиак	$Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+;$	Адсорбция	Корреляция адсорбционных свойств с прочностью соответствующих аммиакатов	[58, 59]
	$Cu^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Na^+$			
	$Cu^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Na^+$	ЯМР		[49, 51, 60]
Метанол	$Li^+ > Mg^{2+} > Co^{2+} > Mn^{2+} > Ca^{2+}$	Адсорбция		[51—55, 57, 61—66]
Диэтиловый эфир	$Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$	То же	Специфическое взаимодействие убывает с ростом ионного радиуса	[67, 68]

Таблица 2 (окончание)

Адсорбат	Адсорбционная активность цеолита в зависимости от природы катиона	Метод исследования	Примечание	Литература
Бензол	$\text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Na}^+$	Адсорбция, калориметрия (теплоты адсорбции)	Слабое специфическое взаимодействие	[69]
	$\text{Cd}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$			[70]
	$\text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Na}^+$		Деформация электронного облака ароматической молекулы в поле катиона	[71] [72, 73]
		{ ЯМР Спектроскопия		
	$\text{Na}^+ > \text{H}^+$	Адсорбция	Адсорбционные центры — катионы натрия	[74]
Нафталин	$\text{Na}^+, \text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$	Люминесцентный анализ	Адсорбция вызвана вандерваальсовыми силами и электрическим взаимодействием, приводящим к образованию комплекса с переносом заряда. C_{10}H_8 окисляется до α -нафтохинона	[51—55, 57, 61—67, 69, 71, 72, 74—81]
	$\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ag}^+, \text{Cd}^{2+}$		Окисление не происходит	[53, 81]
Алканы		Адсорбция	Специфическое взаимодействие не наблюдается	[14, 75]
Благородные газы	$\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$	То же	Адсорбция вызвана в основном дисперсионными силами	[82]

ности адсорбции паров воды составлены следующие ряды катионов, компенсирующих заряд решетки цеолита [48—51]:

для двухвалентных катионов — $Mg^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Ca^{2+} + Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$;

для одновалентных — $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+$.

Практически такая же последовательность соблюдается в расположении указанных катионов при их характеристике по величинам энергии гидратации.

Очевидно, при заполнении элементарных полостей молекулы воды в первую очередь локализуются у обменных катионов. Это предположение хорошо подтверждается результатами исследования цеолитной воды на различных катионообменных формах цеолитов при помощи ЯМР [51, 52]. На магнитный резонанс протонного поглощения существенное влияние оказывают обменные катионы цеолита, которые по силе влияния располагаются в ряд $Mg^{2+} > Li^+ > Ca^{2+} > Na^+ > K^+$.

Более широкая линия протонного магнитного резонансного поглощения является признаком более жесткой фиксации в решетке молекул воды. Характерно, что ширина этих линий симбатна с отношением средних времен пребывания молекул воды возле соответствующего катиона τ_i к среднему времени молекул воды в равновесном положении в чистой воде τ .

Исследование протонного магнитного резонансного поглощения воды, адсорбированной на цеолитах в различных ионообменных формах при малых, средних и больших заполнениях элементарных полостей кристаллов, указывает, что влияние катионов на свойства адсорбированной воды сохраняется даже при больших содержаниях воды в цеолите.

В хорошем согласии с указанными результатами находятся данные, приведенные в работах [54, 55, 61, 62]. По мере замещения натрия калием и рубидием наблюдалось падение адсорбции паров воды [54]. Найдена линейная зависимость между смещением полосы поглощения валентного колебания гидроксильной группы адсорбированных молекул воды и полосы свободных молекул воды от размера обменного катиона [55]. Кобальтовые и никелевые формы цеолитов типа А обладают повышенной адсорбцией паров воды по сравнению с натриевой и кальциевой формами [60].

Исследование диэлектрического поведения воды, адсорбированной на натриевой и магниевой формах цеолита А [57], также показало, что при малых степенях заполнения молекулы воды группируются вокруг катионов. При больших заполнениях они располагаются в полостях. Однако влияние катионов сохраняется даже при содержании воды в цеолите до 50%, что находится в соответствии с приведенными результатами работы [53].

Природа катиона играет значительную роль не только в процессе адсорбции воды, но и в процессах адсорбции других полярных молекул и молекул с π -связями. Так, было показано [51, 63], что металлзамещенные цеолиты, катионы которых образуют с аммиаком комплексы, характеризуются повышенной активностью к аммиаку. Изотермы сорбции на никель-, цинк-, кобальт- и кадмийзамещенных цеолитах лежат значительно выше изотермы сорбции аммиака на цеолитах в натриевой форме.

Для присоединения аммиака структура внешней электронной оболочки комплексообразователя имеет первостепенное значение. Наиболее благоприятные условия создаются при сочетании сильного поляризующего действия и сравнительно легкой деформируемости комплексообразователя, что характерно для большинства ионов с 18-электронными и незамещенными внешними оболочками. Обменные катионы способны присоединять аммиак.

Методом ЯМР изучена [64] зависимость ширины линии магнитного резонансного поглощения от количества адсорбированного аммиака и влия-

ние обменных катионов на процесс магнитной релаксации его протонов. Увеличение ширины линии протонного магнитного резонансного поглощения медь- и никельзамещенных цеолитов типа А с увеличением количества поглощенного аммиака свидетельствует о слабой подвижности молекул аммиака в сорбированном состоянии. Более широкая линия протонного магнитного резонанса является признаком и более жесткой фиксации молекул аммиака в решетке.

По адсорбционной активности указанных цеолитов к аммиаку они располагаются в следующий ряд: $\text{CuA} > \text{NiA} > \text{CoA} > \text{NaA}$.

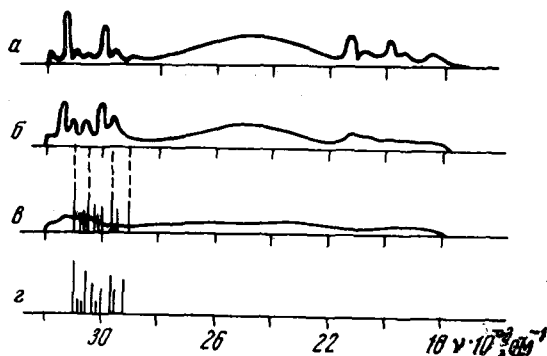
Исследования специфической адсорбции молекул, имеющих звенья с сосредоточенной на периферии электронной плотностью, проводились главным образом на цеолитах типа X.

Установлено [79], что величины теплот адсорбции этилена намного больше соответствующих величин для этана. Вклад специфических взаимодействий в общую энергию адсорбции, мерой которой служит разность величин дифференциальных теплот адсорбции этана и этилена, для цеолита NaX больше, чем для гидроксильной поверхности кремнезема. Аналогичная картина замечена при адсорбции бензола и *n*-гексана, диэтилового эфира и *n*-пентана [77, 78]. Таким образом, специфическое взаимодействие молекул с π -связями и молекул со свободными электронными парами у атомов кислорода с катионами сильнее, чем с протонизированными атомами водорода гидроксильных групп.

Исследованы изотермы и дифференциальные теплоты адсорбции *n*-пентана и диэтилового эфира на цеолитах X в натриевой, литиевой, калиевой, рубидиевой и цезиевой формах [67, 68]. При адсорбции эфира отмечено проявление дополнительного специфического взаимодействия атома кислорода в молекуле эфира с катионами цеолита. Это специфическое взаимодействие тем больше, чем меньше радиус катиона, т. е. чем более сосредоточен положительный заряд. Специфическое взаимодействие эфира уменьшается в ряду $\text{LiX} > \text{NaX} > \text{RbX}$. Авторы работы [67] наблюдали, что для всех катионных форм цеолита X теплоты адсорбции эфира во всей области заполнения больше теплот адсорбции *n*-пентана. Это указывает на специфическое взаимодействие диполя эфира с катионами цеолита при любых заполнениях.

Как уже указывалось, природа обменного катиона сказывается также на адсорбции ароматических углеводородов. Из-за наличия электронного облака в молекуле бензол избирательно адсорбируется цеолитами из смесей с насыщенными углеводородами. На основании результатов газохроматографических исследований в работе [69] были определены теплоты и энтропии адсорбции бензола и *n*-гексана на NaX и CoNaX. Теплоты адсорбции *n*-гексана мало зависят от природы катиона, компенсирующего заряд решетки цеолита. Для цеолитов с катионами переходных металлов она превышает теплоту адсорбции на цеолите в исходной натриевой форме. Более резкое изменение энтропии адсорбции бензола показывает большую упорядоченность его молекул в адсорбционном слое по сравнению с молекулами *n*-гексана. Адсорбция первых порций бензола сопровождается жесткой фиксацией молекул около катионов.

Данные хроматографических измерений хорошо согласуются с результатами изучения зависимости ширины линий магнитного резонансного поглощения от количества адсорбированного углеводорода на цеолитах в этих формах [71]. При адсорбции молекул разного электронного строения на натриевом цеолите зависимость ширины линий от химической природы молекул углеводородов не наблюдается. Наличие широких линий ЯМР является признаком жесткой фиксации молекул бензола в решетке цеолитов в кобальтовой и никелевой формах. Существование узких и широких линий протонного поглощения свидетельствует о том, что адсорбированные молекулы на поверхности цеолита находятся в двух различных



Спектр люминесценции нафталина, адсорбированного на цеолите NaX [54]

а — свежеприготовленный образец;
 срок хранения: б — 4 дня;
 в — 20 дней; г — 1 месяц

состояниях. В одном из них они прочно связаны с обменными катионами, в другом — более слабо взаимодействуют с решеткой цеолита.

Было замечено [80], что с увеличением степени обмена натрия на кальций в цеолите Y начальная теплота адсорбции бензола и циклогексана растет. Однако этот рост происходит не пропорционально количеству ионов кальция в цеолите. В зависимости от расположения ионов кальция в решетке цеолита Y они проявляют себя по отношению к указанным углеводородам по-разному.

Показано [74], что удерживаемые объемы кумола и бензола растут с увеличением содержания натрия в декатионированных цеолитах. Это свидетельствует о том, что центрами адсорбции для этих молекул являются ионообменные катионы, которые взаимодействуют с π -электронами ароматических молекул. Пиридин и хинолин необратимо адсорбируются цеолитами. Вероятно, на декатионированных образцах могут существовать и другие центры адсорбции, имеющие кислую природу [74].

С целью изучения электронных процессов, имеющих место при адсорбции нафталина цеолитами, в работах [53, 81] впервые использован метод люминесцентного молекулярного анализа, основанный на изучении УФ-спектров излучения адсорбированных молекул. Была изучена адсорбция нафталина на цеолитах типа X в натриевой, литиевой, рубидиевой, цезиевой, магниевой, кальциевой, цинковой, стронциевой и бариевой формах.

На основании исследования спектров люминесценции было установлено, что в адсорбированной фазе молекула нафталина связана с поверхностью цеолита вандерваальсовыми силами, в другом эта связь дополняется электростатическим взаимодействием, приводящим к образованию комплексов с переносом заряда. Последний имеет в своей основе донорно-акцепторную природу и образуется тем легче, чем меньше потенциал ионизации донора и чем больше сродство к электрону акцептора [84]. Молекула нафталина входит в рассматриваемый комплекс в качестве донора электронов. Акцептором служит какой-то элемент решетки. Сейчас еще трудно однозначно определить этот структурный элемент.

На цеолитах с обменными катионами лития, натрия, калия, рубидия, цезия, магния, кальция, цинка, стронция и бария спектрально отмечена реакция окисления нафталина, развивающаяся в адсорбированной фазе с образованием α -нафтохинона (см. рисунок). Показано, что начальной стадией окислительной реакции является образование комплекса с переносом заряда.

Кобальтовые, никелевые, медные, серебряные и кадмиевые формы цеолита типа X энергично взаимодействуют с нафталином. Окисление нафталина на этих образцах не происходит. Эти цеолиты уже в начале адсорбции меняют окраску, что свидетельствует о возникновении дополнительного поглощения в видимой области спектра, связанного, без сомнения,

с образованием комплексов [между молекулой нафталина и атомом металла.

Приведенные в работе [51] данные подтверждают существование достаточно сильного специфического взаимодействия в системе ароматическая молекула — цеолит. Наблюдаемую химическую реакцию, протекающую в полостях цеолита, можно рассматривать как предельное выражение этого специфического взаимодействия.

Что касается молекул адсорбата, у которых электронная плотность распределена наиболее симметрично, то их взаимодействие с цеолитами будет неспецифическое [14]. Адсорбция этих молекул будет зависеть в основном от доступности полостей цеолита.

Исследована [75] адсорбция паров пропана, *n*-гексана, *n*-гептана и *n*-декана на образцах цеолита типа А, содержащих катионы натрия и кальция, натрия и кобальта, натрия и никеля в разных соотношениях. На кривых зависимости количества поглощенного углеводорода от степени замещения натрия на указанные катионы в цеолите А наблюдается резкое возрастание адсорбции этих углеводородов при степени замещения натрия на кальций, кобальт и никель, равной ~30%. При меньшей степени замещения углеводороды практически не поглощаются. Этот факт указывает на существование в цеолите А группы катионов, отличающихся от остальных своим положением по отношению к решетке. Очевидно, именно эти обменивающиеся в первую очередь катионы и определяют возможность проникновения молекул углеводородов в полости цеолита типа А.

Определяющей составляющей при адсорбции благородных газов и насыщенных углеводородов является дисперсионная энергия, которая для лития, натрия и калия пропорциональна теплоте адсорбции на цеолитах [68, 82, 83].

Приведенные результаты многочисленных исследований сорбционных свойств различных катионообменных форм цеолитов указывают на то, что при адсорбции молекул с асимметричным распределением электронной плотности помимо сильного дисперсионного взаимодействия многих атомов, образующих стенки решетки цеолита, большую роль играют катионы, компенсирующие заряд решетки.

Как уже указывалось [21], характер адсорбции молекул различной электронной структуры на цеолитах сходен с адсорбцией этих молекул на силикагелях. Однако больший эффективный заряд катионов в цеолите обуславливает более сильное взаимодействие с полярными молекулами и молекулами с π -связями, чем взаимодействие тех же молекул с гидроксилами кремнезема.

Химическим модифицированием цеолитов путем ионного обмена можно в значительной степени изменять электроноакцепторные центры и, следовательно, адсорбционные свойства цеолитов. Чем меньше радиус катиона в цеолите, т. е. чем более сосредоточен положительный заряд, тем лучше адсорбируются на цеолите полярные молекулы и молекулы с π -связями. Отмечена корреляция между адсорбционной способностью катионзамещенных цеолитов по парам воды с энергией гидратации соответствующих катионов.

Адсорбционная емкость по аммиаку цеолитов с катионами-комплексобразователями изменяется симбатно с прочностью соответствующих аммиакатов. Молекулы ароматических углеводородов и олефинов испытывают сильное специфическое взаимодействие с поверхностью катионированного цеолита. Сильное специфическое взаимодействие отражается как на состоянии адсорбированной молекулы, так и на остоле цеолита. Наблюдается изменение структуры некоторых цеолитов с катионами переходных металлов. По-видимому, в присутствии ароматической молекулы связь тяжелого металла с алюмосиликатным скелетом ослабевает, и решетка цеолита при этом разрушается.

В адсорбированном состоянии на цеолитах молекулы нафталина связаны с поверхностью как вандерваальсовыми, так и электростатическими силами, приводящими к образованию комплекса с переносом заряда. Насыщенные углеводороды, благородные газы адсорбируются на цеолитах неспецифически. Теплота неспецифической адсорбции растет с увеличением радиуса катиона.

Химическим модифицированием поверхности адсорбента можно создавать новые адсорбционные центры, природа которых определяется характером предполагаемого межмолекулярного взаимодействия адсорбент — адсорбат.

По классификации Киселева [21], рассмотренные нами модифицированные адсорбенты можно отнести к двум группам. Первая группа — адсорбенты с химически насыщенной поверхностью — кремнеземы, модифицированные фтором, алкильными и алифатическими группами. Поверхность таких адсорбентов неспецифически взаимодействует не только с молекулами неполярных веществ, но также с молекулами, имеющими π -связи (ароматические углеводороды, азот, ненасыщенные углеводороды) и с молекулами, имеющими свободные электронные пары (вода, спирты, эфиры и др.). Так как доля дисперсионной компоненты взаимодействия в адсорбции полярных молекул мала, то все они на таких поверхностях адсорбируются плохо. В связи с тем, что органические радикалы отодвигают молекулы адсорбата от силоксановых групп кремнезема, являющихся основными центрами дисперсионного взаимодействия, то адсорбция молекул, адсорбирующихся только по дисперсионному механизму на таких поверхностях, также меньше, чем на гидроксिलированном силикагеле.

Катионированные цеолиты, карбокси-, сульфо- и нитрилорганокремнеземы можно отнести ко второй группе — к адсорбентам со специфической поверхностью, несущей положительные или отрицательные заряды. Для таких адсорбентов адсорбция увеличивается от молекул, способных только к неспецифическому взаимодействию, к молекулам с π -связями и далее — к молекулам, имеющим функциональные группы.

Олефинорганокремнеземы и гидридполисилоксаны занимают промежуточное положение между этими двумя группами. Они проявляют слабое специфическое взаимодействие.

Л и т е р а т у р а

1. И. Е. Неймарк, Р. Ю. Шейнфайн, Л. Г. Свинцова. Докл. АН СССР, 108, 87 (1956).
2. И. Е. Неймарк, Р. Ю. Шейнфайн, Л. Г. Свинцова. Сб. «Методы исследования высокодисперсных и пористых тел». М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 128.
3. Р. Ю. Шейнфайн, И. Е. Неймарк. Сб. «Получение, строение, структура и свойства сорбентов». М., Госхимизат, 1958, стр. 136.
4. И. Е. Неймарк, Р. Ю. Шейнфайн, А. И. Казанцева. Сб. «Природные минеральные сорбенты». Киев, Изд-во АН УССР, 1960, стр. 52.
5. И. Е. Неймарк. Рефераты докладов на VIII Менделеевском съезде. М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 32.
6. М. М. Дубинин, Е. Г. Жуковская, Е. Д. Заверина, И. Е. Неймарк, Р. Ю. Шейнфайн. Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 588.
7. К. Д. Щербакова. Сб. «Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции». Изв. МГУ, 1957, стр. 175.
8. К. Д. Щербакова, К. И. Словецкая. Докл. АН СССР, 111, 855 (1956).
9. А. В. Киселев, А. Я. Королев, А. С. Петрова, К. Д. Щербакова. Коллоидн. ж., 22, 671 (1960).
10. Л. Г. Ганиченко, М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, В. Ф. Киселев, К. Г. Красильников. Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 1935.
11. А. В. Киселев, Н. В. Королева, К. Д. Щербакова. Докл. АН СССР, 124, 617 (1959).

12. И. Ю. Бабкин, В. С. Васильева, И. В. Дрозалева, А. В. Киселев, А. Я. Королев, К. Д. Щербакова. Докл. АН СССР, 129, 131 (1959).
13. К. Д. Щербакова. Сб. «Катализ в высшей школе», т. 2. Изд. МГУ 1962, стр. 31.
14. А. В. Киселев. Сб. «Газовая хроматография». Дзержинск, Изд-во Дзерж. филиала ОКБА, 1966, стр. 15.
15. M. R. Basila. J. Chem. Phys., 35, 1151 (1961).
16. А. Н. Сидоров, И. Е. Неймарк. Ж. физ. химии, 38, 2784 (1964).
17. И. Е. Неймарк. Вестн. АН БССР, 1, 102 (1966).
18. М. М. Дубинин. Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 1739.
19. И. Ю. Бабкин, А. В. Киселев. Докл. АН СССР, 129, 357 (1959).
20. И. Б. Слинякова, И. Е. Неймарк. Коллоидн. ж., 24, 220 (1962).
21. А. В. Киселев. Ж. физ. химии, 28, 2753 (1964).
22. Г. Г. Муттик. Кандидатская диссертация. МГУ, 1966.
23. И. Е. Неймарк, В. М. Чертов, Р. Ю. Шейнфайн, Н. С. Кругликова. Докл. АН СССР, 132, 1356 (1960).
24. И. Е. Неймарк, В. М. Чертов. Докл. АН СССР, 138, 877 (1961).
25. А. А. Чуйко, В. А. Тертых, Г. Е. Павлик, И. Е. Неймарк. Коллоидн. ж., 27, 909 (1965).
26. В. А. Тертых, А. А. Чуйко, И. Е. Неймарк. Теор. и эксп. химия, 1, 400 (1965).
27. В. А. Тертых. Кандидатская диссертация. Киев, ИФХ АН УССР, 1966.
28. В. А. Тертых, Е. А. Чуйко, А. А. Чуйко, И. Е. Неймарк. Коллоидн. ж., 28, 278 (1966).
29. А. А. Чуйко, Г. Е. Павлик, В. А. Храновский, Ю. П. Егоров, А. В. Манченко, Н. В. Хабер, И. Е. Неймарк. Труды республиканской конференции по молекулярной спектроскопии УССР. Львов, 1969, стр. 123.
30. А. А. Чуйко, И. Е. Неймарк. Изв. вузов, Легкая промышленность, № 5, 32 (1962).
31. А. А. Чуйко. Кандидатская диссертация. Киев, ИФХ АН УССР, 1963.
32. Т. Н. Шейко, А. А. Чуйко, И. Е. Неймарк. Сб. «Радиоспектроскопия твердого тела». М., Атомиздат, 1957, стр. 404.
33. Т. Н. Бурушкина, А. А. Чуйко. Теор. и эксп. химия, 1, 394 (1965).
34. А. Н. Сидоров. Ж. физ. химии, 30, 995 (1956).
35. В. М. Чертов. Кандидатская диссертация. Киев, ИФХ АН УССР, 1962.
36. А. А. Чуйко, Г. Е. Павлик, В. А. Тертых, Е. А. Чуйко, В. А. Артемов, Э. В. Ципенюк, И. Е. Неймарк. Укр. хим. ж., 32, 271 (1966).
37. К. Д. Щербакова. Докторская диссертация. МГУ, 1967.
38. И. Б. Слинякова, Г. Б. Будкевич, И. Е. Неймарк. Докл. АН СССР, 154, 691 (1964).
39. Г. Б. Будкевич, И. Б. Слинякова, И. Е. Неймарк. Коллоидн. ж., 27, 758 (1965).
40. И. Б. Слинякова, Г. В. Будкевич, И. Е. Неймарк. Коллоидн. ж., 28, 21 (1966).
41. Г. Б. Будкевич, И. Б. Слинякова, Е. Ф. Полстянов, М. М. Дубинин, И. Е. Неймарк. Изв. АН СССР, Серия хим., 1968, 467.
42. W. Noll. Angew. Chem., 75 123 (1963).
43. В. О. Гейхфельд, И. Е. Саратов, Л. Н. Губанова. Ж. общ. химии, 36, 2014 (1965).
44. А. Я. Дейч, М. Г. Воронков. Изв. АН ЛатвССР, Серия хим., 1963, 431.
45. А. В. Киселев. Сб. «Цеолиты, их синтез, свойства и применение». М., «Наука», 1964, стр. 13.
46. R. M. Barrer. Trans. Faraday Soc., 45, 358 (1949).
47. М. А. Пионтковская, И. Е. Неймарк, Р. С. Тютюнник, А. Е. Лукаш, М. А. Ланцова. Укр. хим. ж., 31, 761 (1965).
48. А. И. Растрenenко, С. Н. Антоновская, И. Е. Неймарк. Коллоидн. ж., 27, 269 (1965).
49. И. Е. Неймарк. Изв. АН СССР, Серия хим., 1965, 959.
50. А. И. Растрenenко, В. П. Федоровская, А. С. Плачинда, И. Е. Неймарк. Сб. «Синтетические цеолиты». М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 46.
51. А. М. Еременко. Кандидатская диссертация. Киев, ИФХ АН УССР, 1967.
52. И. В. Матяш, М. А. Пионтковская, Л. М. Тарасенко, Р. С. Тютюнник. Ж. структ. химии, 3, 214 (1962).

53. И. В. Матяш, М. А. Пионтковская, Л. М. Тарасенко, Р. С. Тютюнник. Ж. структ. химии, 4, 106 (1963).
54. О. М. Джигит, А. В. Киселев, К. Н. Микос, Г. Г. Муттик. Ж. физ. химии, 38, 1791 (1964).
55. С. П. Жданов, А. В. Киселев, В. И. Лыгин, Т. И. Титова. Ж. физ. химии, 38, 2408, (1964).
56. Г. В. Цицишвили, Т. Г. Андроникашвили. Сб. «Синтетические цеолиты». М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 117.
57. Б. А. Глазун, М. М. Дубинин, И. В. Жиленков, М. Ф. Ракитянская. Изв. АН СССР, Серия хим., 1967, 1193.
58. R. M. Barrer, R. M. Gibbons. Trans. Faraday Soc., 61, 948 (1965).
59. R. M. Barrer, R. M. Gibbons. Trans. Faraday Soc., 59, 2569 (1963).
60. И. Е. Неймарк, М. А. Пионтковская, А. И. Растрененко, Г. С. Ша-меко, В. Г. Ильин, А. М. Еременко, С. Н. Антоновская. Сб. «Цеолиты, их синтез, свойства и применение». М., «Наука», 1965, стр. 153.
61. В. И. Лыгин. Сб. «Цеолиты, их синтез, свойства и применение». М., «Наука», 1965, стр. 58.
62. Г. В. Цицишвили. Сб. «Цеолиты, их синтез, свойства и применение». М., «Наука», 1965, стр. 87.
63. М. А. Пионтковская, А. М. Еременко, И. Е. Неймарк, И. В. Матяш. Изв. АН СССР, Серия хим., 1966, 73.
64. А. М. Еременко, М. А. Пионтковская, И. В. Матяш, В. В. Манк, М. Г. Стариков, И. Е. Неймарк. Ж. структ. химии, 7, 106 (1966).
65. С. А. Левица, Л. П. Ширинская, М. В. Зарецкий, Н. Ф. Ермоленко. Докл. АН БССР, 6, 164 (1962).
66. С. А. Левица, Н. Ф. Ермоленко, Л. И. Малашевич, А. А. Прокопович. Докл. АН БССР, 8, 452 (1964).
67. Н. Н. Авуль, А. В. Киселев, А. А. Лопаткин, И. А. Лыгина, М. В. Сердобов. Коллоидн. ж., 25, 129 (1963).
68. О. М. Джигит, С. П. Жданов, А. В. Киселев, Т. А. Мельникова, К. Н. Микос, Г. Г. Муттик. Ж. физ. химии, 26, 1431 (1967).
69. А. М. Еременко, А. Н. Король, М. А. Пионтковская, И. Е. Неймарк. Укр. хим. ж., 33, 453 (1967).
70. R. E. Eberly. J. Phys. Chem., 66, 812 (1962).
71. М. А. Пионтковская, А. М. Еременко, И. Е. Неймарк, И. В. Матяш, В. В. Манк. Сб. «Нефтехимия и нефтепереработка». Киев, «Наукова думка», 1967.
72. В. Н. Абрамов, А. В. Киселев, В. И. Лыгин. Ж. физ. химии, 37, 1156 (1963).
73. В. Н. Абрамов, А. В. Киселев, В. И. Лыгин. Ж. физ. химии, 38, 1867, (1964).
74. Хо Ши Тхоанг, Б. В. Романовский, К. В. Топчиева, Л. И. Пигузова. Кинетика и катализ, 8, 691 (1967).
75. А. И. Растрененко, А. С. Плачинда, И. Е. Неймарк. Укр. хим. ж., 30, 1143 (1964).
76. М. М. Дубинин. Докл. АН СССР, 159, 166 (1964).
77. А. В. Киселев, Ю. Л. Черненко, Я. И. Яшин. Нефтехимия, 5, 141 (1965).
78. R. M. Barrer, J. W. Stuart. Proc. Roy. Soc., A249, 464 (1959).
79. О. М. Джигит, А. В. Киселев, Г. Г. Муттик. Коллоидн. ж., 25, 34, (1963).
80. А. Л. Клячко-Гурвич, А. Т. Худиев, Я. И. Исаков, А. М. Рубинштейн. Изв. АН СССР, Серия хим., 1967, 1355.
81. А. М. Еременко, Е. Ф. Шека. Теор. и эксп. химия, 3, 390 (1967).
82. В. Босачек. Сб. «Цеолиты, их синтез, свойства и применение». М., «Наука», 1965, стр. 103.
83. R. M. Barrer, G. G. Bratt. J. Phys. and Chem. Solids, 12, 130 (1959).
84. Органические полупроводники. М., Изд-во АН СССР, 1963.

ДИСКУССИЯ

В. Я. Д а в ы д о в. (Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет). Энергия слабых специфических взаимодействий свободных гидроксильных групп ΔQ_{OH} поверхности кремнезема с молекулами адсорбата, имеющими различные функциональные группы, как разность теплот адсорбции соответствующих веществ на гидроксильной и дегидроксильной поверхности кремнезема приблизительно пропорциональна величинам смещения частот колебаний свободных гидроксильных групп $\Delta\nu_{OH}$ [1, 2]. Для более сильных специфических взаимодействий эта связь уже не выполняется и величины смещения частот колебаний гидроксильных групп $\Delta\nu_{OH}$ увеличиваются быстрее величин ΔQ_{OH} . Из рис. 1 видно, что до $\Delta\nu \sim 500 \text{ см}^{-1}$ и $\Delta Q \sim \sim 7 \text{ ккал/моль}$ эта зависимость близка к пропорциональной. При более же сильной адсорбции триэтиламина $\Delta\nu_{OH} = 990 \text{ см}^{-1}$, а $\Delta Q_{OH} = 8,5 \text{ ккал/моль}$. Так как величины $\Delta\nu_{OH}$ и ΔQ_{OH} не коррелируют с величинами дипольных моментов, то главную роль при таком специфическом взаимодействии играет не суммарный дипольный момент, а состояние электронной плотности на периферии соответствующих звеньев и связей молекулы [2, 3]. Действительно, при сравнении специфического взаимодействия фурана, тетрагидрофурана, триэтиламина и пиридина видно, что взаимодействие свободных гидроксильных групп поверхности кремнезема с фураном и пиридином меньше, чем с тетрагидрофураном и триэтиламином.

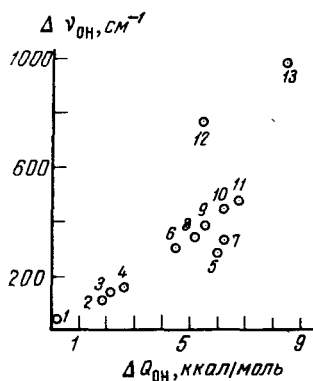
Размеры молекул фурана и тетрагидрофурана близки, но неподеленные электронные пары атома кислорода в молекуле тетрагидрофурана локализованы на периферии этого звена, а в молекуле фурана соответствующая электронная плотность за счет эффекта сопряжения распределяется по всему кольцу, что снижает электронную плотность на периферии кислородного звена и придает молекуле фурана «ароматические» свойства. Соответственно этому при адсорбции тетрагидрофурана величины $\Delta\nu_{OH}$ и ΔQ_{OH} близки к соответствующим величинам при адсорбции диэтилового эфира, а величины $\Delta\nu_{OH}$ и ΔQ_{OH} при адсорбции фурана близки к этим же величинам при адсорбции бензола [3].

В молекуле пиридина электронная пара также вовлечена в сопряжение с π -связями ароматического ядра, поэтому электронная плотность на периферии атома в молекуле пиридина меньше, чем у третичных жирных аминов, в молекуле которых неподеленная пара электронов сосредоточена на периферии атома азота. Соответственно этому специфическое взаимодействие с гидроксильными группами поверхности у пиридина слабее, чем у триэтиламина.

Величины $\Delta\nu_{OH}$ и ΔQ_{OH} зависят также от расположения ответственных за специфическое взаимодействие звеньев в молекуле, если их имеется несколько, и от расположения свободных гидроксильных групп поверхности кремнезема. В молекуле диоксиана есть два атома кислорода. Однако энергия специфического взаимодействия ΔQ_{OH} и $\Delta\nu_{OH}$ при адсорбции

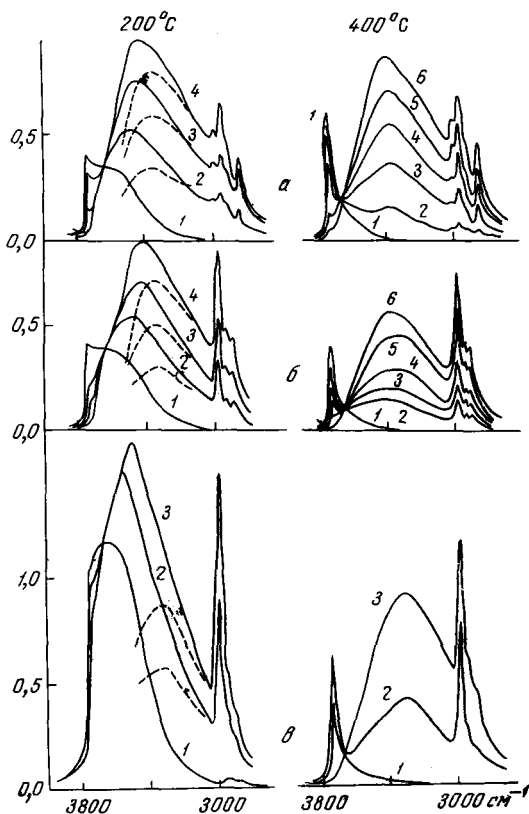
диоксана меньше, чем при адсорбции диэтилового эфира и тетрагидрофурана. Если бы молекула диоксана взаимодействовала с двумя гидроксильными группами, расположенными на поверхности более благоприятно для образования водородной связи, то энергия специфического взаимодействия на 1 моль диоксана была бы в 2 раза больше, чем на 1 моль обычных простых эфиров, например диэтилового эфира. Вероятно, на поверхности кремнезема таких пар групп ОН, благоприятно расположенных для взаимодействия с обоими атомами кислорода диоксана, мало. Поэтому специфическое взаимодействие молекулы диоксана происходит либо только с одной гидроксильной группой поверхности, либо с двумя, но расположенными на таких расстояниях и так ориентированными, что в целом осуществляется более слабое взаимодействие. Поэтому средние величины $\Delta\nu_{\text{ОН}}$ и $\Delta Q_{\text{ОН}}$ при адсорбции диоксана меньше, чем при адсорбции диэтилового эфира.

Для исследования участия различных групп ОН кремнезема в адсорбции спиртов были изучены ИК-спектры поверхности аэросила до и после адсорбции CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ [4] (рис. 2). В отличие от пористого стекла [5] при адсорбции спиртов на аэросиле уменьшается интенсивность полосы 3750 см^{-1} даже при малых заполнениях на образцах,



Р и с. 1. Зависимость смещения полосы поглощения валентных колебаний свободных групп ОН поверхности кремнезема от разности теплот адсорбции ряда веществ на гидроксильной и сильно дегидроксильрованной поверхности кремнезема ($\theta \sim 0,5$)

1 — *n*-гексан; 2 — бензол; 3 — фуран; 4 — нитрометан; 5 — этилацетат; 6 — ацетонитрил; 7 — ацетон; 8 — циклопентанон; 9 — диоксан; 10 — диэтиловый эфир; 11 — тетрагидрофуран; 12 — пиридин; 13 — триэтиламин



Р и с. 2. Инфракрасные спектры поверхности аэросила, откачанного при 200 и 400°C до (1) и после адсорбции спиртов (2—6) при различных возрастающих давлениях

a — CH_3OH , от 2 до 90 мм рт. ст.; *б* — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, от 0,4 до 31 мм рт. ст.; *в* — $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$, от 0,8 до 31 мм рт. ст.

Пунктирные кривые получены графическим вычитанием интенсивности полосы связанных поверхностных групп ОН

откачанных при 200 и 400°С. При этом появляются широкие полосы поглощения возмущенных групп ОН в области меньших частот, что свидетельствует о взаимодействии со спиртами свободных групп ОН поверхности чистого кремнезема. При увеличении давления пара изученных спиртов интенсивность полосы свободных групп ОН поверхности (3750 см^{-1}) уменьшается и после образования монослоя практически исчезает. Молекулярная адсорбция метанола на силикагеле, откачанном при 400°С, уменьшается мало по сравнению с адсорбцией на полностью гидроксильрованном образце и значительно снижается только после дегидроксильирования поверхности выше 400°С [6]. Так как удаление свободных групп ОН происходит в основном только выше 400°С, в специфической молекулярной адсорбции спиртов главное участие принимают именно эти группы.

Графическое вычитание интенсивности полосы связанных групп ОН из общей интенсивности полосы возмущенных групп ОН в спектре образца (откачанного при 200°С) после адсорбции спиртов дает полосы, положение которых совпадает с положением полос, возникающих при адсорбции спиртов на кремнеземе, откачанном при 400°С и не содержащем на поверхности связанных групп ОН (см. рис. 2). Это также указывает на неизменность полосы связанных гидроксильных групп, т. е. на неучастие их в специфической адсорбции спиртов.

Л и т е р а т у р а

1. В. Я. Давыдов, А. В. Киселев, В. И. Лыгин. Докл. АН СССР, 147, 131 (1962).
2. В. Я. Давыдов, А. В. Киселев, Б. В. Кузнецов. Ж. физ. химии, 39, 2058 (1965).
3. В. Я. Давыдов, А. В. Киселев, Б. В. Кузнецов. Ж. физ. химии, 44, 1 (1970).
4. В. Я. Давыдов, А. В. Киселев, В. И. Лыгин. Ж. физ. химии, 37, 469 (1963).
5. А. Н. Сидоров. Ж. физ. химии, 30, 995 (1956).
6. Л. Д. Белякова, А. В. Киселев. Ж. физ. химии, 33, 1534 (1959).

А. А. Агзамходжаев, Г. А. Галкин, Л. Т. Журавлев (Институт физической химии АН СССР, Москва). Представляло интерес использовать ИК-спектры для количественной оценки участия гидроксильных групп кремнезема в адсорбции воды. Многие спектральные проявления адсорбции воды и аммиака на кремнеземах определяются примесными электроноакцепторными центрами окисей алюминия (в силикагелях) и бора (в пористых стеклах) [1]. Поэтому мы применили чистые аэросилы. Концентрации гидроксильных групп на их поверхности определяли дейтерообменом с масс-спектрометрическим анализом [2]. При исследовании ИК-спектров в обычной двухлучевой системе образец нагревается глобаром до 70—80°С. В результате адсорбция воды на таком адсорбенте много меньше, чем при 20°С [3].

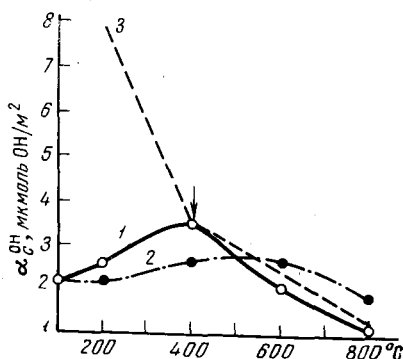
Необходимо количественное сопоставление спектральных и адсорбционных характеристик взаимодействия при одинаковых условиях, включающих нагрев образца ИК-радиацией, путем использования монохроматического пучка [3, 4]. В этих условиях из ИК-спектров был определен коэффициент поглощения свободных ОН-групп поверхности. Используя среднее значение концентрации свободных гидроксильных групп $\alpha_{\text{ОН}} = 3,5\text{ мкмоль/м}^2$ на поверхности аэросила, откачанного при 400°С [2], мы вычислили интегральные коэффициенты K_{∞} поглощения полос свободных групп ОН (3750 см^{-1}) и OD (2760 см^{-1}). Они оказались равными $K_{\infty}^{\text{ОН}} = 25 \cdot 10^{16}$ и $K_{\infty}^{\text{OD}} = 9 \cdot 10^{16}\text{ см}^2/\text{моль} \cdot \text{сек}$; коэффициенты этих по-

лос в максимуме равны $K_c^{OH} = 5,1 \cdot 10^5$ и $K_c^{OD} = 3,5 \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{моль} \cdot \text{сек}$. Расчет произведен с учетом спектральной ширины щели [5] с точностью 15–25%. Используя эти значения, из спектров определяли концентрации свободных групп OD на поверхности при разных температурах откачки (рис. 1) и долю η этих групп, участвующих во взаимодействии с адсорбированной D_2O (рис. 2) [3, 4].

Интенсивность полосы 2760 см^{-1} с повышением температуры откачки до 400°C увеличивается, а при более высоких температурах уменьшается (спектр снимался после охлаждения образца до 25°C [3]). Увеличение интенсивности (и концентрации) свободных групп OD обусловлено удалением взаимосвязанных гидроксильных групп и остатков адсорбированной воды. К присутствию D_2O на поверхности кремнезема чувствительна полоса 2700 см^{-1} , принадлежащая возмущенным адсорбированной водой группам OD поверхности и концевым связям D_2O . Эта полоса наблюдается у образцов, откачанных при $300\text{--}400^\circ \text{C}$, и ее присутствие в образцах, охлаждаемых до комнатной температуры перед съемкой спектра, по-видимому, связано с поглощением воды из аппаратуры. Прямые спектральные данные при нагревании образца с впрыскаваемой термопарой (исследование проводилось в обычных условиях) свидетельствуют о присутствии молекул воды (полосы 3650 и 1640 см^{-1}) на поверхности только до 300°C .

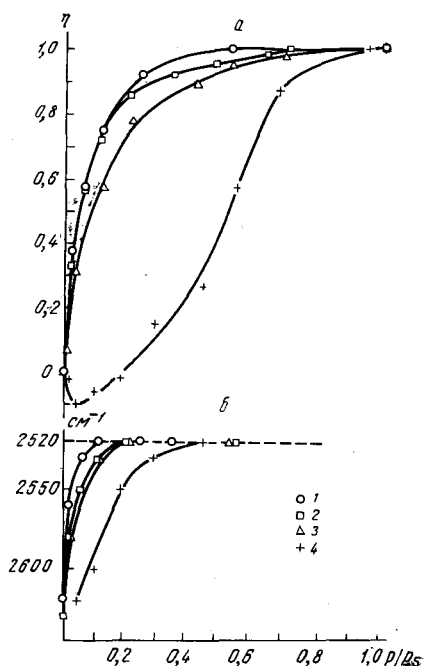
Уменьшение интенсивности полосы 2760 см^{-1} для образцов, откачанных при температуре выше 400°C , обусловлено удалением свободных групп OD и подтверждается масс-спектрометрическим анализом.

Устранение разогрева образца под действием радиации позволило установить, что по мере увеличения давления пара D_2O полоса 2760 см^{-1} уменьшается и полностью исчезает. Таким образом, все свободные гидроксильные группы поверхности участвуют в адсорбции воды. Уменьшение интенсивности полосы 2760 см^{-1} после откачки кремнезема при 100 , 200 и 400°C наблюдается при $p/p_s = 0,01$, а полное исчезновение — при $p/p_s \approx 0,5$, $0,7$ и $0,8$ соответственно (рис. 2).



Р и с. 1. Изменение концентрации свободных групп OD на поверхности аэросила, откачанного при разных температурах (1) и после цикла адсорбции и десорбции пара воды при 25°C (2)

Кривая 3 — средняя концентрация всех гидроксильных групп на поверхности откачанных образцов аэросилов [2]. Стрелкой отмечена точка совмещения результатов изотопного обмена и ИК-спектроскопии



Р и с. 2. Доля свободных гидроксильных групп поверхности η для аэросила, откачанного при 100 (1), 200 (2), 400 (3) и 600°C (4) (а) и изменение положения полосы поглощения ν_{OD} адсорбированных молекул воды в зависимости от p/p_s для образцов, откачанных при этих температурах (б)

Поглощение адсорбированной воды как жидкости ($\sim 2520 \text{ см}^{-1}$) в этих случаях наблюдалось уже при $p/p_s \sim 0,2$ (см. рис. 2). При десорбции D_2O откачкой при 25°C интенсивность полосы OD (2760 см^{-1}) увеличивается и для образца, предварительно откачанного при 100°C , практически восстанавливается (см. рис. 2). У образцов, откачанных при 200 и 400°C , интенсивность полосы 2760 см^{-1} (и концентрация) после десорбции несколько меньше, что может быть вызвано частичным удерживанием молекул воды.

У образца, откачанного при 600°C , интенсивность полосы 2760 см^{-1} при адсорбции воды возрастает от $p/p_s \sim 0,02$ до $0,04$, а при последующем увеличении p/p_s уменьшается и исчезает при $p/p_s \sim 1$. Это вызвано хемосорбцией воды на дегидроксилированных участках с возникновением новых свободных гидроксильных групп. Адсорбированная вода проявляется в спектре как жидкость (2520 см^{-1}) только при $p/p_s \sim 0,45$ (см. рис. 2). После десорбции воды откачкой при 25°C интенсивность полосы 2760 см^{-1} для образцов, обработанных при 600 и 800°C , значительно возрастает, что согласуется с ускорением хемосорбции воды на дегидроксилированной поверхности при больших p/p_s [6, 7].

Проявление адсорбированной воды в спектре как жидкости до полного вступления свободных групп OD поверхности во взаимодействие с водой свидетельствует об образовании на поверхности кремнезема ассоциатов [8]. Степень ассоциации зависит от давления пара и уменьшается по мере дегидроксилирования поверхности.

Л и т е р а т у р а

1. D. Cant, L. Little. *Canad. J. Chem.*, **42**, 802 (1964).
2. А. А. Агзамходжаев, Л. Т. Журавлев, А. В. Киселев. Изв. АН СССР, Серия хим., 1968, 1186.
3. Г. А. Галкин, А. В. Киселев, В. И. Лыгин. Ж. физ. химии, **41**, 740 (1967).
4. Г. А. Галкин, А. В. Киселев, В. И. Лыгин. Ж. физ. химии, **42**, 1470 (1968).
5. В. Н. Смирнов. Вестник МГУ, № 1, 61 (1959).
6. С. П. Жданов. Докл. АН СССР, **68**, 99 (1949).
7. О. М. Джигит, А. В. Киселев, Г. Г. Муттик. Коллоидн. ж., **23**, 353 (1961).
8. J. Anderson, K. Wickersheim. *Surface Sci.*, **2**, 252 (1964).

Л. Г. Баранова, Е. И. Котов, И. Ф. Московская, Е. Н. Росоловская (Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова, Научно-исследовательский институт физики). Электронные спектры поглощения использовались академиком А. Н. Терениным с сотрудниками при исследованиях адсорбции ароматических молекул на поверхности природных и синтетических алюмосиликатных катализаторов (обзор литературы см. в работе [1]). Позднее результаты этих работ были использованы А. В. Киселевым с сотрудниками для спектрального изучения адсорбции ароматических молекул алюмосиликатами-цеолитами [2].

Важным выводом, сделанным авторами последних работ, является резкое разграничение адсорбционных свойств катионированных и декатионированных цеолитов: на катионированных цеолитах возможна только физическая адсорбция, в то время как на декатионированных возможна, кроме того, и хемосорбция.

Проводимые нами исследования механизма гетерогенных фотокаталитических реакций и фотоактивации молекул на поверхности твердых тел,

в том числе цеолитов, вызывают сомнения в универсальности такой концепции. По нашему мнению, катионный обмен иона Na^+ на двух- и трехзарядные катионы, а также локальные нарушения идеальной кристаллической структуры, неизбежные в реальных кристаллах, могут привести к образованию центров хемосорбции, а их проявление в спектрах адсорбированных молекул зависит от концентрации центров и чувствительности метода.

Прежде чем приступить к изложению полученных результатов, уточним смысл применяемой нами терминологии. Будем рассматривать три типа адсорбции молекул, которые ранее обсуждались в работах А. Н. Теренина, а именно физическую адсорбцию, хемосорбцию и активированную хемосорбцию [3].

На основании электронных спектров поглощения исследуемых ароматических молекул будем говорить о физической адсорбции, если спектры поглощения адсорбированных молекул совпадают с их спектрами в растворах неактивных растворителей, таких, как гексан, этанол и т. п. Воздействие на молекулу силового поля поверхности, сопровождающееся появлением индуцированного дипольного момента без перестройки и без образования новых валентных связей, проявляется в виде полос поглощения в области запрещенных частот ИК-спектра. Что касается электронных полос, то они смещаются в длинноволновую или коротковолновую сторону в пределах смещений, наблюдаемых в растворах с различными неактивными растворителями.

Хемосорбция ароматических молекул проявляется в электронных спектрах в виде дополнительных полос поглощения, наблюдаемых, как правило, наряду с полосами физической адсорбированных молекул, но расположенных в других участках УФ- и видимого спектра. Эти дополнительные полосы могут принадлежать молекулам, образующим валентные связи с поверхностью, а также комплексам переноса заряда, карбоновым ионам, ион-радикалам и т. д. [4].

Мы будем говорить об активированной хемосорбции, если в результате активации адсорбированная молекула переходит через потенциальный барьер ΔE с кривой потенциальной энергии физически адсорбированной молекулы на потенциальную кривую хемосорбированной молекулы. Одним из способов активации адсорбированных молекул может служить фотоактивация облучением системы адсорбент — адсорбат УФ- и видимым светом.

Электронные спектры поглощения адсорбированных молекул толуола и диметиланилина были получены на автоматическом регистрирующем спектрофотометре, позволяющем измерять спектры диффузного отражения в области 200—1100 нм. На всех спектральных кривых наблюдались полосы поглощения физически адсорбированных молекул с максимумами в области 250—310 нм. На некоторых спектральных кривых, полученных до фотоактивации или после нее, наблюдались полосы поглощения, свидетельствующие о хемосорбции молекул. Были исследованы цеолиты NaX , MgX , LaX , NaY , MgY , LaY ; цеолиты типа Y изучались при отношении $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$, равном 4,1 и 5,1. Во всех случаях (кроме случая $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot (\text{CH}_3)_2 - \text{LaY}$ с указанным отношением, равным 5,1) до фотоактивации хемосорбция не наблюдалась. После фотоактивации она констатируется для всех систем, кроме $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 - \text{NaY}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 - \text{MgY}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot (\text{CH}_3)_2 - \text{NaY}$.

Вакуумная адсорбция паров исследуемых веществ производилась при 20° С на цеолитах, предварительно оттренированных в вакууме 10^{-5} мм рт. ст. при 400—450° С в течение 2 час. Фотоактивация адсорбированных молекул облучением ртутной лампой ПРК производилась через тепловой фильтр (во избежание разогревания образца) с экспозициями от нескольких минут до нескольких часов.

Л и т е р а т у р а

1. К. N. Terenin. *Advan. in Catalysis*, 15, 227 (1964).
2. А. В. Киселев, В. И. Лыгин, Л. А. Рупча. *Кинетика и катализ*, 7, 705 (1966); 8, 475 (1967).
3. А. Н. Теренин. *Вестник ЛГУ*, № 1, 13 (1946).

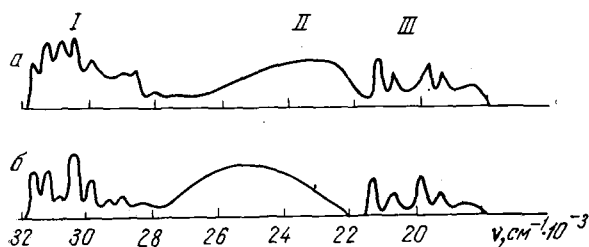
М. В. К о с т ь, А. М. Е р е м е н к о, М. А. П и о н т к о в с к а я, И. Е. Н е й м а р к (Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского АН Украинской ССР, Киев). Принцип и физические основы метода люминесцирующего молекулярного зонда, состоящие в исследовании электронных спектров излучения молекулы-зонда в адсорбированном состоянии, изложены в [1]. В качестве зонда могут выступать молекулы, спектры люминесценции которых при различных типах молекулярных взаимодействий хорошо изучены. Зондом-адсорбатом нами были избраны молекулы нафталина. В качестве адсорбентов использованы катионированные цеолиты типа фожазита, силикагель и аморфный Na-алюмосиликат. Процесс адсорбции и снятие низкотемпературных спектров люминесценции проводились в условиях высокого вакуума.

Спектры адсорбированного нафталина при различных заполнениях на всех изученных поверхностях характеризуются рядом общих черт. Спектр состоит из четко разделенных трех составных частей, условно обозначенных *I*, *II*, *III* (рис. 1, *a*). Проведенный электронно-колебательный анализ структуры спектров *I* и *III* позволяет считать их соответственно спектрами флуоресценции и фосфоресценции молекул нафталина, взаимодействие которых с поверхностью адсорбента носит вандерваальсов характер. Спектр *II*, расположенный со стороны больших длин волн от спектра синглет-синглетного излучения молекулярного нафталина, представлен широкой бесструктурной полосой. Можно связать присутствие такой дополнительной полосы в спектре с наличием своеобразного донорно-акцепторного взаимодействия, приводящего к образованию межмолекулярного комплекса, известного как «комплекс с переносом заряда» (КПЗ) [2].

Специально поставленные исследования показали, что реализующийся в адсорбционной системе перенос электрона имеет место и в основном состоянии, и таким образом связан с адсорбционным специфическим взаимодействием.

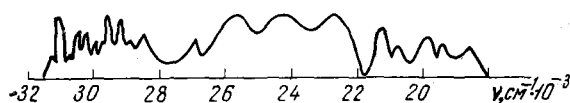
Положение бесструктурной полосы в шкале частот позволило установить, что молекулы нафталина при образовании КПЗ выступают в качестве донора электронов [3]. Основываясь на этом, можно сделать важный вывод о наличии на поверхности всех изученных нами адсорбентов электроно-акцепторных центров, ответственных за образование КПЗ. Частота максимума полосы КПЗ зависит от энергии сродства к электрону молекулы акцептора. Для комплексов одного и того же донора положение максимума полосы КПЗ определяется сродством к электрону акцептора, причем увеличение сродства акцептора к электрону приводит к длинноволновому сдвигу максимума полосы КПЗ [4].

На рис. 1, *a* приведен спектр нафталина на цеолите NaX при заполнениях примерно одна молекула на десять элементарных полостей. В спектре наблюдается полоса КПЗ с максимумом $23\,500\text{ см}^{-1}$. При увеличении количества адсорбированного нафталина в 10 раз спектр имеет вид, представленный на рис. 1, *б*. В спектре наблюдается полоса КПЗ с максимумом $25\,000\text{ см}^{-1}$. Коротковолновый сдвиг $\sim 1500\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о наличии и менее прочного (по сравнению с первым) комплекса, что позволяет предположить существование на поверхности цеолита акцепторных центров двух типов, проявляющихся при различных заполнениях.



Р и с. 1. Спектр люминесценции нафталина, адсорбированного на цеолите NaX

a — при заполнении 1 молекула на 10 элементарных полостей; *б* — 1 молекула на 1 элементарную полость



Р и с. 2. Спектр люминесценции продукта окисления адсорбированного нафталина, образующегося после впуска в вакуумную кювету паров воды

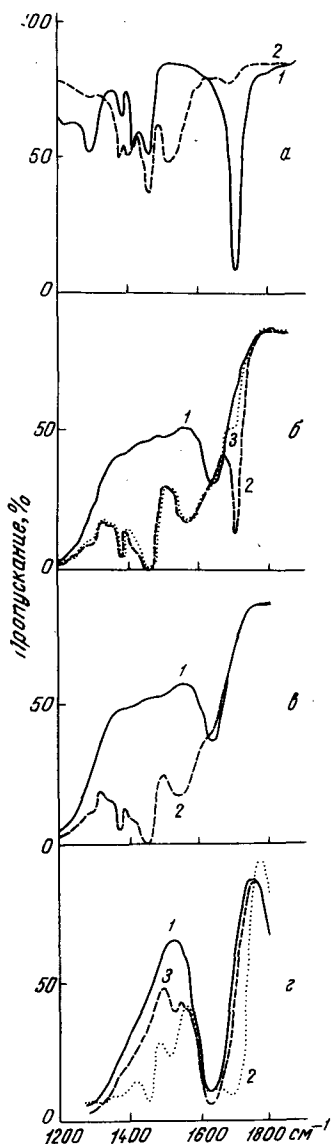
При заполнениях, не превышающих одну молекулу на элементарную полость, молекулы нафталина находятся в двух различных энергетических состояниях: состоянии КПЗ и состоянии вандерваальсового взаимодействия с поверхностью. Это свидетельствует о том, что количество акцепторных центров обоих типов не превышает во всяком случае величины, равной одному акцепторному центру на элементарную полость. Поскольку же это количество гораздо меньше катионов любого из типов (S_I , S_{II} , S_{III}) [5], то, по-видимому, акцепторами, ответственными за образование КПЗ, служат активные центры не катионной природы. Возможно, это центры кислотной природы, присутствие которых на цеолитной поверхности ранее отмечалось [6].

Возмущающее влияние силового поля полости цеолита, создаваемое обменными катионами и остальными структурными элементами решетки, находит свое выражение в появлении у адсорбированных молекул фосфоресценции, т. е. триплетных переходов, отсутствующих у свободной молекулы нафталина, и в сдвигах и уширении электронно-колебательных полос синглет-синглетных переходов.

На рис. 2 показан спектр образца, наблюдающийся после впуска в вакуумную кювету паров воды. Идентификация спектра показывает, что продуктами окисления являются нафтол и нафтохинон.

Л и т е р а т у р а

1. А. М. Еременко, Е. Ф. Шека. Теор. и эксп. химия, **3**, 390 (1967).
2. R. S. Mulliken. J. Amer. Chem. Soc., **74**, 811 (1952).
3. J. Czekalla, G. Briegleb, W. Nerre. Z. Elektrochem., **63**, 623, 712, 1157 (1959).
4. В. П. Парини. Усп. химии, **31**, 811 (1952); Л. Эндрюс, Б. Кифер. Молекулярные комплексы в органической химии. М., «Мир», 1967.
5. D. W. Breck. J. Chem. Educ., **41**, 678 (1964).
6. Б. А. Романовский, Хо-Ши Тхоанг, К. В. Топчиева, Л. И. Пизгузова. Кинетика и катализ, **7**, 841 (1966); А. В. Алексеев, В. Н. Филимонов, А. Н. Теренин. Докл. АН СССР, **147**, 1392 (1963).



Инфракрасные спектры нафтеновой кислоты (а, кривая 1); нафтената свинца (а, кривая 2); пигментной двуокиси титана (б, в) и аэросила (г). Кривые: 1 (б, в, г) — до адсорбции; 2 — после адсорбции нафтеновой кислоты (б) и нафтената свинца (в) из 2%-ного раствора в *n*-ундекане; 2 (г) — после такой же адсорбции нафтената свинца и промывания в растворителе; 3 (б, г) — после промывания в растворителе

А. В. Уваров (Государственный научно-исследовательский и проектный институт лакокрасочной промышленности, Москва). Нами изучалась природа взаимодействия уксусной, стеариновой и нафтеновой кислот, а также стеарата и нафтената свинца с окисью алюминия с удельной поверхностью $s \sim 300 \text{ м}^2/\text{г}$, двуокисью титана анатазной и рутильной модификации ($s = 50$ и $30 \text{ м}^2/\text{г}$), пигментным образцом рутила ($s = 6 \text{ м}^2/\text{г}$) и аэросилом фирмы «Дегусса» ($s = 170 \text{ м}^2/\text{г}$). Перед исследованием двуокись кремния и титана прокаливали при 450°C , окись алюминия — при 650°C в течение 30 мин. Порошки этих веществ прессовали в виде таблетки размером $5 \times 18 \text{ мм}^2$ при толщине слоя, равной (в весовом отношении) $25 \text{ мг}/\text{см}^2$. Пигментные образцы рутила имели толщину $50 \text{ мг}/\text{см}^2$. Адсорбция уксусной кислоты проводилась из паров при комнатной температуре в вакууме [1], адсорбция остальных адсорбентов — из растворов в диэтиловом эфире, толуоле и *n*-ундекане на воздухе.

Адсорбцию муравьиной кислоты на окиси алюминия методом ИКС и ЯМР изучали в работе [2]. Было установлено, что при этом образуются ионы муравьиной кислоты, имеющие полосы поглощения с частотами 1344, 1402 и 1602 см^{-1} . При адсорбции пара уксусной кислоты на окиси алюминия наблюдались интенсивные полосы поглощения ионов уксусной кислоты при 1335, 1423 и 1585 см^{-1} и полосы поглощения молекулярно адсорбированной кислоты, взаимодействующей с поверхностными гидроксилами окиси алюминия. Десорбция при 250°C приводит к полному удалению из спектра только полос поглощения молекулярно адсорбированной кислоты (1715 и 1750 см^{-1}). Взаимодействие пара уксусной кислоты с двуокисью титана аналогично взаимодействию ее с поверхностью окиси алюминия.

Адсорбция пара уксусной кислоты на аэросиле не приводит к появлению интенсивных полос поглощения в области $1400\text{--}1600 \text{ см}^{-1}$; следовательно, в этом случае ее ионы не образуются. Узкая полоса поглощения свободных поверхностных гидроксидов аэросила при 3750 см^{-1} исчезает из спектра, а вместо нее появляется широкая полоса в области $2500\text{--}4300 \text{ см}^{-1}$, характерная для поглощения связанных поверхностных гидроксидов и гидроксидов карбоновой кислоты. Таким образом, молекулы уксусной кислоты взаимодействуют с поверхностными гидроксидными кремнезема только молекулярно. Однако связь молекул уксусной кисло-

ты с гидроксильной поверхностью кремнезема сильная—после откачки при 110°C небольшое количество кислоты остается на поверхности.

Как следует из рисунка, адсорбция нафтенной кислоты на двуокиси титана приводит к появлению в области $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ интенсивной полосы с максимумом около 1560 см^{-1} , характерной для карбоксилат-иона [3, 4]. Узкая полоса поглощения с максимумом при 1700 см^{-1} характерна для карбонильной группы молекулярно адсорбированной кислоты. Максимум этой полосы смещен в длинноволновую сторону спектра на 10 см^{-1} по сравнению с ее положением в спектре жидкой кислоты (см. рисунок а, кривая 1), что указывает на образование водородных связей молекул кислоты с поверхностными гидроксильными группами двуокиси титана [1]. Промывание двуокиси титана растворителем приводит к исчезновению из спектра полосы поглощения при 1700 см^{-1} , что свидетельствует об удалении с поверхности молекулярно адсорбированной кислоты. Полоса поглощения карбоксилат-иона после промывания не изменяет интенсивности.

После адсорбции нафтената свинца на двуокиси титана и промывания системы в растворителе спектр адсорбента становится почти аналогичным его спектру после адсорбции нафтенной кислоты и последующего промывания в растворителе (см. рисунок в, кривая 2). Максимум полосы поглощения карбоксилат-иона расположен примерно при 1540 см^{-1} , в то время как в спектре жидкого нафтената свинца (см. рисунок а, кривая 2) он расположен при частоте около 1515 см^{-1} . Одновременно после адсорбции нафтената свинца на двуокиси титана наблюдалось появление в растворе небольшого количества нафтенной кислоты. Полученные данные свидетельствуют о распаде нафтената свинца при адсорбции на двуокиси титана с выделением молекул нафтенной кислоты, большая часть которых необратимо адсорбируется, а небольшая часть переходит в раствор. Аналогичные данные были получены при изучении адсорбции нафтенной кислоты и нафтената свинца на окиси алюминия.

На аэросиле нафтенная кислота адсорбируется только молекулярно и легко удаляется с поверхности промыванием растворителем. При адсорбции нафтената свинца на аэросиле кроме полосы поглощения в области $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ с максимумом при 1520 см^{-1} , характерной для карбоксилат-иона, появляется полоса поглощения при 1700 см^{-1} (см. рисунок г, кривая 2). Это свидетельствует о том, что адсорбированный нафтенат свинца частично распадается на поверхности, а выделяющаяся нафтенная кислота молекулярно адсорбируется на аэросиле. Полоса поглощения карбоксилат-иона после промывания системы растворителем не исчезает из спектра, что свидетельствует о прочной связи с поверхностью аэросила оставшейся части нафтената свинца. Частота, соответствующая максимуму полосы поглощения карбоксилат-иона, становится равной 1535 см^{-1} . Так как нафтенная кислота не может необратимо адсорбироваться на аэросиле с образованием карбоксилат-иона, то можно предположить, что от молекул нафтената свинца отщепляется только часть кислотных остатков, а возникающая у металла свободная валентность идет на образование прочной связи оставшейся части нафтената свинца с поверхностью. Это подтверждает изменение положения максимума полосы поглощения карбоксилат-иона необратимо адсорбированного нафтената свинца на 20 см^{-1} по сравнению с его положением в спектре жидкого нафтената свинца.

Л и т е р а т у р а

1. А. В. Уваров. Лакокрасочные материалы и их применение, № 3, 7 (1965).
2. R. Hirota, K. Fuchi, K. Shindo, Y. Nakai. Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 1261 (1959).
3. Л. Беллами. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., ИЛ, 1963, стр. 239, 250, 251.
4. Л. Л. Шевченко. Усп. химии, 32, 253 (1963).

Ю. И. Тарасевич, В. П. Теличкун (Институт коллоидной химии и химии воды АН УССР, Киев). Монтмориллонит относится к группе слоистых алюмосиликатов с расширяющейся решеткой, для которых характерен широко развитый изоморфизм (замещение Al^{3+} на Mg^{2+} в октаэдрах). Возникающий при этом избыточный отрицательный заряд частично компенсируется увеличением заселенности октаэдрических позиций, а также внеструктурными обменными катионами. Это позволяет отнести монтмориллонит к адсорбентам, несущим на поверхности сосредоточенные положительные заряды [1].

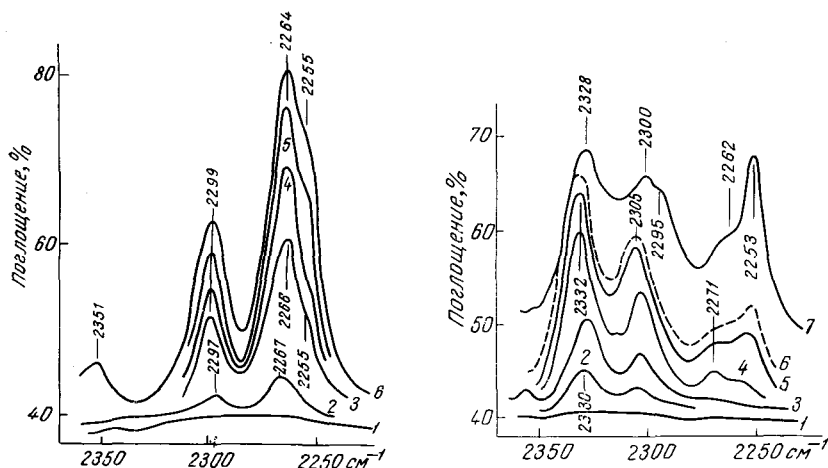
Спектральное исследование адсорбции воды и спиртов на различных катионзамещенных формах монтмориллонита, проведенное нами ранее [2], позволило установить, что часть адсорбированных молекул координируется катионами. Для более четкого спектрального выявления эффекта координации необходимо было выбрать в качестве адсорбата вещество, молекулы которого не способны к сильному взаимодействию друг с другом и с поверхностным кислородом монтмориллонита. Одним из таких веществ является ацетонитрил, спектр которого прост и хорошо изучен [3, 4]. Положение полосы поглощения колебаний $C\equiv N$ ацетонитрила сильно зависит от размера и заряда катионов растворенной соли. Под влиянием катионов Na^+ , Li^+ и Mg^{2+} полоса смещается в сторону более высоких частот по сравнению с полосой жидкого ацетонитрила (2254 см^{-1}) на 10, 21 и 36 см^{-1} соответственно [5]. При образовании прочных комплексных соединений с солями $AlCl_3$ и $SnCl_4$ смещение составляет приблизительно 80 см^{-1} [4]. Повышение частоты валентных колебаний $C\equiv N$ объясняется увеличением силовой постоянной связи [6, 7], упрочнение которой происходит за счет увеличения s -характера орбитали азота, участвующей в σ -связи с углеродом [6].

Нами изучены ИК-спектры ацетонитрила, адсорбированного на К-, Na-, Li-, Ca-, Co- и Cu-образцах монтмориллонита, предварительно откочанных при $110\text{--}150^\circ\text{C}$ в течение 8—10 час.

Частота валентного колебания $C\equiv N$ ацетонитрила (см^{-1}), адсорбированного катионзамещенными формами монтмориллонита

Относительное давление p/p_s	Обменный катион					
	K+	Na+	Li+	Ca ²⁺	Co ²⁺	Cu ²⁺
0,1	2255	2267	2283	2278	2318 2253 сл.	2330
0,20—0,25	2253	2266 2255	2281	2274 2253	2313 2250	2332 2271 2262
0,45—0,50		2264 2253	2280 2259	2271 2253	2313 2252	2332 2271 2256
1,0		2264 2253	2272 2252	2271 2252	2313 2252	2328 2262 2253

На рис. 1 приведен ИК-спектр ацетонитрила, адсорбированного Na-монтмориллонитом. Полосы 2299 и 2266 см^{-1} относятся к комбинационному $\nu(CC) + \delta(CH)$ и валентному CN -колебаниям ацетонитрила соответственно [3, 4]. При увеличении давления ацетонитрила у полосы 2266 см^{-1} появляется плечо при 2255 см^{-1} , характерное для поглощения



Р и с. 1. Спектр поглощения Na-монтмориллонита после откачки при 110° С (1), после адсорбции ацетонитрила при давлениях 10, 18, 32, 46, 70 мм рт. ст. (соответственно кривые 2—6)

Р и с. 2. Спектр поглощения Cu^{2+} -монтмориллонита после откачки при 110° С (1), после адсорбции ацетонитрила при давлениях 6, 10, 15, 28, 45, 73 мм рт. ст. (соответственно кривые 2—7)

жидкого ацетонитрила. Для Cu^{2+} -монтмориллонита сдвиг полосы валентных колебаний $\text{C}\equiv\text{N}$ в высокочастотную область существенно больше и составляет 78 см^{-1} (рис. 2), что указывает на сильное донорно-акцепторное взаимодействие между молекулами ацетонитрила и обменными Cu^{2+} -ионами. По мере роста адсорбции появляется полоса при 2241 см^{-1} , относящаяся к менее возмущенным колебаниям $\text{C}\equiv\text{N}$ молекул ацетонитрила, и полоса при 2253 см^{-1} капиллярно конденсированного ацетонитрила.

Результаты исследования остальных образцов приведены в таблице. Из таблицы видно, что для К-монтмориллонита даже при небольших степенях заполнения частота колебаний $\text{C}\equiv\text{N}$ адсорбированного ацетонитрила совпадает с частотой колебаний для жидкости. При переходе к Li-монтмориллониту полоса сдвигается на 23 см^{-1} в высокочастотную область. Смещение возрастает до 59 и 78 см^{-1} , если в обменном комплексе минерала находятся ионы переходных металлов Co^{2+} и Cu^{2+} .

Таким образом, изменение положения полосы валентных колебаний $\text{C}\equiv\text{N}$ ацетонитрила, адсорбированного К-, Na-, Li-, Ca-, Co- и Cu-формами монтмориллонита, указывает на участие атома азота молекул ацетонитрила в образовании координационной связи с обменными катионами.

Л и т е р а т у р а

1. А. В. Киселев, В. И. Лыгин. Настоящий сборник, стр. 132.
2. Ю. И. Тарасевич, Ф. Д. Овчаренко. Укр. хим. ж., **32**, 1168 (1966); Ю. И. Тарасевич, Н. М. Радул, Ф. Д. Овчаренко. Докл. АН СССР, **173**, 615 (1967); Коллоидн. ж., **30**, 114 (1968).
3. P. Venkateswarly. J. Chem. Phys., **19**, 293 (1951).
4. В. Н. Филимонов, Д. С. Быстров, А. Н. Теренин. Оптика и спектроскопия, **3**, 480 (1957).
5. И. С. Перельгин. Оптика и спектроскопия, **13**, 360 (1962).
6. В. Н. Филимонов, Д. С. Быстров. Оптика и спектроскопия, **12**, 66 (1962).
7. К. Т. Геодакян, А. В. Киселев, В. И. Лыгин. Ж. физ. химии, **40**, 1584 (1966).

Р. Э. Дэй, Б. В. Кузнецов (Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет; Институт физической химии АН СССР, Москва). Процессы дегидратации и дегидроксилирования поверхности кремнезёмов в последние годы привлекают все большее внимание [1, 2], так как при адсорбции на таких поверхностях могут проявляться различные виды взаимодействия [3]. Представляло интерес изучить поверхность содержащего 0,38% Al крупнопористого аэросилогеля [4], эвакуированного при очень высоких температурах без спекания. Удельная поверхность ($s_{\text{кг}} = 122 \text{ м}^2/\text{г}$) такого образца не изменяется при откачивании даже при 1000°С . Нами измерены дифференциальные теплоты адсорбции молекул одинаковой геометрической, но различной электронной структуры — циклопентана и тетрагидрофурана, а также воды на дегидроксилированных откачкой при 900 и 1000°С поверхностях аэросилогеля и на его поверхности после регидроксилирования и откачки при 200°С ($\alpha_{\text{ОН}} = 5,2 \text{ мкмоль}/\text{м}^2$).

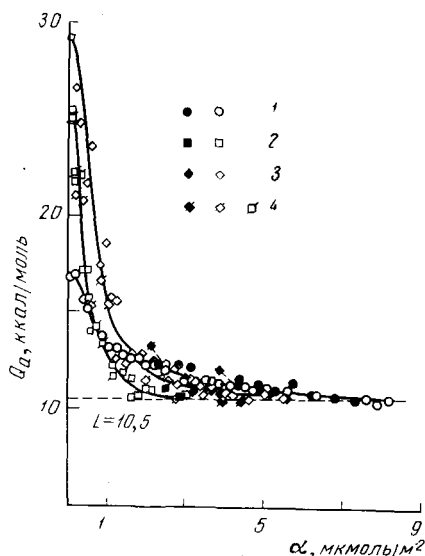
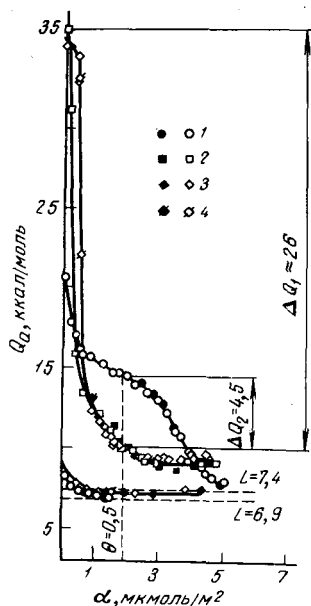
Теплоты адсорбции циклопентана (рис. 1) на дегидроксилированной и регидроксилированной поверхностях очень близки друг другу и сходны с теплотой конденсации. Это свидетельствует о том, что высокая температура откачивания аэросилогеля не вызывает появления геометрической неоднородности поверхности. В случае тетрагидрофурана (рис. 1) водородная связь с гидроксильными группами регидроксилированной поверхности приводит к сравнительно высоким теплотам молекулярной адсорбции при средних заполнениях вплоть до заполнения монослоя ($\sim 3,8 \text{ мкмоль}/\text{м}^2$), после чего теплота адсорбции быстро падает до теплоты конденсации. Эта картина нормальна для гидроксiliрованной поверхности кремнезёма [3]. Для образцов же, прокаленных при 900°С и особенно при 1000°С , наблюдаются очень высокие начальные теплоты адсорбции ($\sim 35 \text{ ккал}/\text{моль}$) до довольно высоких заполнений (до $\alpha \approx 0,25$ и $0,5 \text{ мкмоль}/\text{м}^2$ соответственно). С дальнейшим ростом α теплоты адсорбции на обеих поверхностях быстро падают до $Q \approx 13 \text{ ккал}/\text{моль}$ при $\alpha \approx 1,0 \text{ мкмоль}/\text{м}^2$. При последующем увеличении адсорбции до $2,0 \text{ мкмоль}/\text{м}^2$ значения Q падают приблизительно линейно до $\sim 9 \text{ ккал}/\text{моль}$, а затем остаются практически постоянными. Таким образом, в случае адсорбции тетрагидрофурана кривые теплот адсорбции для сильно дегидроксилированного и регидроксилированного аэросилогелей пересекаются. На рис. 1 стрелками отмечены разности

$$\Delta Q_1 = Q_{\text{дегидр}}^{(\theta \rightarrow 0)} - Q_{\text{дегидр}}^{(\theta=0,5)} \approx 26 \text{ ккал}/\text{моль},$$

$$\Delta Q_2 = Q_{\text{гидр}}^{(\theta=0,5)} - Q_{\text{дегидр}}^{(\theta=0,5)} \approx 4,5 \text{ ккал}/\text{моль}.$$

Теплоты адсорбции воды (рис. 2) на гидроксiliрованной поверхности падают от 17 до $12 \text{ ккал}/\text{моль}$ при $\alpha \approx 3,4 \text{ мкмоль}/\text{м}^2$. Далее теплота адсорбции воды практически постоянна и близка к теплоте конденсации. Для поверхностей же, откачанных при 900 и 1000°С , снова получаются очень высокие теплоты адсорбции при низких заполнениях поверхности. С дальнейшим ростом α значения теплот адсорбции быстро падают до величин, близких к теплотам конденсации.

Предполагается, что при дегидроксилировании поверхности кремнезёма удаляемая вода образуется из двух соседних гидроксильных групп. Образующиеся силоксановые мостики $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ не способны к специфической молекулярной адсорбции. В соответствии с этим величина ΔQ_2 (см. рис. 1) является мерой вклада энергии специфических молекулярных взаимодействий в общую теплоту адсорбции молекул группы В [5], в частности тетрагидрофурана. При продолжении дегидроксилирования до $900-1000^\circ \text{С}$ на поверхности остается лишь небольшое число свободных гидроксильных групп. Их удаление с поверхности при высоких темпера-



Р и с. 1. Дифференциальные теплоты адсорбции паров цикlopентана (нижние кривые) и тетрагидрофурана (верхние кривые) на регидроксильрованной (1) и дегидроксильрованной при 900° (2) и 1000° С (3, 4) поверхностях аэросилогеля

Черные точки — десорбция. Горизонтальные пунктиры — теплоты конденсации L цикlopентана и тетрагидрофурана

Р и с. 2. Дифференциальные теплоты адсорбции паров воды на регидроксильрованной (1) и дегидроксильрованной при 900° (2) и 1000° С (3) поверхностях аэросилогеля; (4) — повторные серии измерений

Черные точки — десорбция. Горизонтальный пунктир — теплота конденсации L

турах откачки, по-видимому, происходит согласно механизму, приводящему к появлению на поверхности небольшого количества чрезвычайно активных центров адсорбции. Эти центры с высокой энергией адсорбции могли бы быть напряженными силоксановыми мостиками $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$, однако при столь высоких температурах возможно образование на поверхности электроноакцепторных центров, появление которых может быть связано с наличием примеси алюминия, с удалением далеко отстоящих гидроксильных групп или с перестройкой всей структуры кремнезема [6].

Сравнение описанных результатов изучения теплот адсорбции тетрагидрофурана на регидроксильрованной и сильно дегидроксильрованных при 900 и 1000° С поверхностях аэросилогеля с данными, полученными нами недавно на поверхностях аэросилогелей с промежуточным содержанием гидроксильных групп (откачка при 400, 500 и 700° С), показало, что начальные теплоты адсорбции постепенно растут, а при наиболее полном удалении гидроксильных групп (откачкой при 1000° С) образуется наибольшее количество активных адсорбционных центров (см. рис. 1).

Полученные результаты позволяют ясно различать три типа взаимодействий адсорбат — адсорбент на поверхности аэросилогеля: неспецифическое молекулярное взаимодействие ($Q \sim L$), специфическое молекулярное взаимодействие с поверхностными гидроксильными группами (ΔQ_2) и химическое взаимодействие (ΔQ_1) на негидроксильрованных центрах, имеющих высокую химическую активность [7].

Л и т е р а т у р а

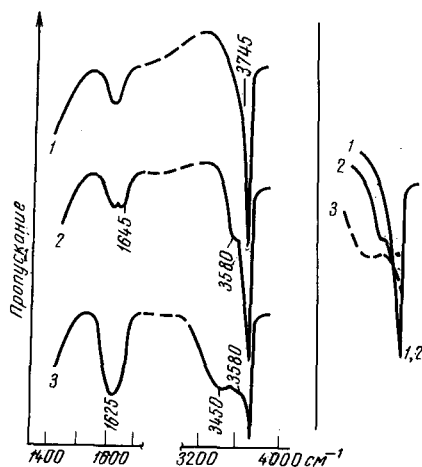
1. Л. Т. Журавлев, А. В. Киселев. Ж. физ. химии, **39**, 453 (1965).
2. J. A. Hoskey, J. A. G. Teylor. Trans. Faraday Soc., **62**, 795, 895 (1966); J. A. Hoskey, B. A. Pethica. Trans. Faraday Soc., **57**, 2247, (1961).
3. О. М. Джигит, А. В. Киселев, Г. Г. Муттик. Коллоидн. ж., **23**, 504, 553 (1961); В. Я. Давыдов, А. В. Киселев, Б. К. Кузнецов. Ж. физ. химии, **39**, 2058 (1965); **44**, 1 (1970).
4. Н. К. Бебрис, А. В. Киселев, Ю. С. Никитин. Коллоидн. ж., **29**, 326 (1967).
5. А. В. Киселев, В. И. Лыгин. Настоящий сборник, стр. 132.
6. С. П. Жданов, А. В. Киселев. Ж. физ. химии, **31**, 2213 (1957); Б. В. Ильин, В. Ф. Киселев, К. Г. Красильников. Вестник МГУ, Серия хим., № 6, 35 (1957).
7. А. В. Киселев, Б. В. Кузнецов, Ю. С. Никитин. Кинетика и катализ, **11**, 502 (1970).

Л. А. Игнатьева (Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, физический факультет). В настоящее время в литературе существуют две точки зрения на то, каким образом на поверхности, имеющей гидроксильные группы, адсорбируются первые порции молекул, способных вступать в водородную связь, когда заполнения поверхности значительно меньше монослоя. Одни авторы считают, что первые порции молекул адсорбируются на каких-то очень активных центрах и лишь после этого начинается адсорбция, идущая по механизму образования водородных связей на ОН-группах поверхности адсорбента. Другие считают, что адсорбция происходит только на ОН-группах, что особенно категорично утверждается в работах [1—3].

Нам кажется, что в настоящее время имеются экспериментальные данные, которые говорят в пользу первой точки зрения. Рассмотрим это на примере адсорбции молекул воды на микропористом стекле и различных силикагелях. В работе [4] было показано, что первые порции воды адсорбируются на силикагеле с теплотой адсорбции 17—20 ккал/моль. Это показывает, что адсорбция происходит не по механизму водородной связи; здесь имеют место связи более сильные, чем водородные. В работе Йетса [5] было показано, что при адсорбции молекул, способных вступить в водородную связь с ОН-группами поверхности, наблюдается значительное уменьшение (сжатие) размеров адсорбента, которое объясняется образованием водородной связи на поверхности. Адсорбция первых порций молекул воды не приводит к уменьшению размеров адсорбента и лишь последующая адсорбция приводит к сжатию. Авторы приходят к выводу, что адсорбция большинства молекул при малых заполнениях происходит без образования водородных связей. Анализ спектров ЯМР [4, 6] также показывает, что в области малых заполнений вода адсорбируется на силикагеле на других более активных центрах. Как было показано в работах Сидорова [7, 8], свободные ОН-группы поверхности пористого стекла не являются центрами адсорбции по отношению к молекулам воды и вода на дегидратированной поверхности адсорбируется на каких-то других центрах, названных (в отличие от ОН-групп) центрами второго рода. При этом наблюдалась полоса 3665 см^{-1} , не исчезающая вплоть до 300—450° С.

Несмотря на приведенные экспериментальные факты, говорящие в пользу того, что первые порции молекулы воды удерживаются на поверхности не с помощью водородных связей, эти факты в ряде работ либо игнорируются, либо их пытаются объяснить теми или иными экспериментальными ошибками, такими, как наличие примесей, неучет нагревания глобаром и т. д. [1—3].

В нашей работе с Г. Д. Чукиным были проведены исследования адсорбции на силикагеле малых порций H_2O [9] и D_2O [10] (начиная от $p/p_s = 0,0005$ и выше) методом ИК-спектроскопии. Кроме того, выяснялось,



ИК-спектры силикагеля

1 — тренированный в вакууме при 550°C в течение 6 час; 2 — после адсорбции паров H_2O при $p/p_s = 0,004$; 3 — то же при $p/p_s = 0,7$

в каком виде молекула воды «садится» на поверхность и что именно является ее адсорбционным центром. Исследуемый силикагель имел поверхность $\sim 600 \text{ м}^2/\text{г}$, а контрольный образец $\sim 690 \text{ м}^2/\text{г}$. Образец дегидратировался при 550°C в течение 2 час на воздухе, а затем 6 час в вакууме при непрерывной откачке. В спектре дегидратированного образца (рисунок, кривая 1) наблюдается интенсивная полоса свободных гидроксильных групп 3745 см^{-1} и полоса 1635 см^{-1} — обертоном SiO -колебания [11]. Кривая 2 представляет собой спектр образца, адсорбировавшего воду при $p/p_s = 0,04$, что соответствует $\sim 10^{13} \text{ молей/см}^2$. Здесь наблюдается новая интенсивная полоса 3580 см^{-1} ; при этом полоса свободных гидроксильных групп 3745 см^{-1} не претерпевает никаких изменений. Это говорит о том, что первые порции воды (при малых заполнениях) не адсорбируются на ОН-группах. В каком же виде вода «садится» на поверхность? В области деформационных колебаний наблюдается полоса 1645 см^{-1} , которая прямо указывает на то, что адсорбированная вода «сидит» в виде молекул. Полосы 3580 и 1645 см^{-1} обладают большой термической устойчивостью, так как остаются в спектре вплоть до температур десорбции 450°C *. Это еще раз говорит о том, что молекулы воды (при малых относительных давлениях и, следовательно, при малых заполнениях) связаны с поверхностью связями, значительно более сильными, чем водородные.

Адсорбция D_2O на предварительно продейтерированном образце приводит к аналогичным результатам [10].

При увеличении p/p_s вода адсорбируется на ОН-группах поверхности и в спектре наблюдаются полосы 3450 и 1625 см^{-1} (см. рисунок, кривая 3), характерные для воды, связанной водородными связями; при этом полоса гидроксильных групп 3745 см^{-1} уменьшается по интенсивности. Эта вода удаляется при сравнительно невысоких температурах и уже не наблюдается в спектре после десорбции при 200°C .

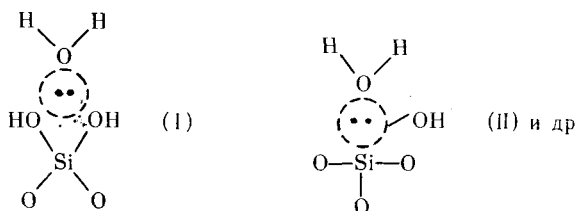
Чтобы убедиться, что центрами адсорбции первых порций воды не являются атомы примесей, мы провели опыты на спектрально-чистом образце силикагеля К-2, приготовленном из SiCl_4 [12]. Адсорбция воды на образце К-2 проходила точно так же, как было показано выше.

Попробуем понять, что же является центром адсорбции воды при малых заполнениях, имея в виду, что связь воды с поверхностью характеризует я значительной силой. Очевидно, такими центрами гидроксильных групп поверхности

Нагревание образца глобаром не может оказать заметного влияния на эти полосы, так как они не исчезают из спектра даже при нагревании до высокой температуры.

ти быть не могут, так как вода, связанная водородными связями, удаляется с поверхности при температурах десорбции до 200 °С, в то время как полосы 3580 и 1645 см^{-1} устойчивы до 450° С. Таким образом, молекула воды может образовывать связи либо с атомом кислорода, либо с атомом кремния поверхности кремнезема. Связь с атомом кислорода может быть только типа водородной, но тогда нельзя объяснить столь большую термостойкость полос. По-видимому, молекулы воды при малых заполнениях образуют связь с атомами кремния.

В статье [13] обращено внимание на то, что атом кремния имеет координационные числа от 4 до 6. Атом кремния на поверхности дегидратированного кремнезема может быть координационно ненасыщен, и первые порции воды способны вступить с ним в донорно-акцепторное взаимодействие [9]. При этом происходит затягивание неподеленной *p*-пары электронов атома кислорода молекулы воды на внутреннюю *d*-орбиту атома кремния, в результате чего молекула воды координационно связывается с атомом кремния [14]. В этом случае могут быть предложены следующие схемы координационного взаимодействия:



Не исключена возможность, что на поверхности дегидратированного в вакууме при 550° С силикагеля присутствуют радикалы [15], с которыми молекулы воды образуют прочную связь.

При образовании координационной связи (по схемам I и II) вода остается еще в виде молекулы, хотя затягивание ее пары электронов на *d*-орбиту атома кремния приводит, по-видимому, к значительной протонизации атомов водорода молекулы воды, в результате чего она обладает измененными, более кислыми свойствами. Координационно связанная вода играет, как мы показали, очень важную роль в каталитических процессах на алюмосиликатном катализаторе [16]. При адсорбции пиридина на кремнеземе и на алюмосиликатном катализаторе, несущих на своей поверхности такую координационно связанную воду, возникает ион пиридиния PyH^+ , в то время как при взаимодействии с обычной водой и с гидроксилами поверхности кремнезема и алюмосиликатного катализатора PyH^+ не образуется [9, 16]. По-видимому, молекулы воды, «севшие» на координационно ненасыщенные атомы кремния, сами становятся протонными кислотными центрами [14].

Таким образом, на основании эксперимента адсорбцию воды на поверхности дегидратированного силикагеля можно представить следующим образом. Первые порции молекул воды при малых заполнениях (значительно меньших монослоя) «салятся» на атомы кремния в виде координационно связанной воды. После того как все координационно ненасыщенные атомы кремния будут заняты, дальнейшая адсорбция воды происходит, по-видимому, на самих молекулах координационно связанной воды. Последнее пока спектроскопически не доказано из-за перекрытия полосы 3580 см^{-1} широкой полосой 3450 см^{-1} . Заметим, что при адсорбции воды в количествах, соответствующих нескольким монослоям, полосы свободных OH-групп не исчезают [2, 3, 6]. Следовательно, даже при избытке воды не все свободные гидроксилы вступают с ней во взаимодействие. Это говорит, во-первых, о том, что не они являются теми центрами, на которых происходит адсорбция воды; во-вторых, что в этом случае не вся

поверхность покрыта водой, иначе ОН-группы были бы вынуждены взаимодействовать с ней. При еще больших заполнениях поверхности молекулы воды вступают в водородную связь с ОН-группами поверхности силикагеля.

Очевидно, механизм взаимодействия молекул воды с кремнеземными адсорбентами нельзя свести только к механизму физической адсорбции.

Л и т е р а т у р а

1. А. В. Киселев, В. И. Лыгин. Настоящий сборник, стр. 132.
2. А. В. Киселев. Ж. физ. химии, **41**, 2470 (1967).
3. Г. А. Галкин. Настоящий сборник, стр. 168.
4. V. F. Kiselev. Z. Chemie, **7**, 369 (1967).
5. Д. Йетс. Сб. «Катализ. Новые физические методы исследования». М., «Мир», 1964, стр. 253.
6. В. И. Кэливидзе. Докл. АН СССР, **157**, 158 (1964).
7. А. Н. Сидоров. Оптика и спектроскопия, **8**, 806 (1960).
8. А. Н. Сидоров. Ж. физ. химии, **30**, 995 (1956).
9. Г. Д. Чукин, Л. А. Игнатьева. Ж. прикл. спектр., **8**, 872 (1968).
10. Л. А. Игнатьева, Г. Д. Чукин. Вестник МГУ, Серия физ., астроном., № 5, 110 (1968).
11. H. A. Benese, A. C. Jones. J. Phys. Chem., **63**, 179 (1959).
12. Б. В. Ильин, В. Ф. Киселев, К. Г. Красильников. Вестник МГУ, Серия мат., физ., № 6, 35 (1957).
13. В. Ф. Киселев. Настоящий сборник, стр. 93.
14. Л. А. Игнатьева, В. Ф. Киселев, Г. Д. Чукин. Докл. АН СССР, **181**, 914 (1968).
15. G. Hochstrasser, I. C. Courvoisier. Helv. Phys. Acta, **39**, 189 (1966).
16. Л. А. Игнатьева, Г. Д. Чукин. Ж. прикл. спектр., **7**, 964 (1967).

Г. Д. Чукин (Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, физический факультет). Большинство спектроскопистов, занимающихся вопросами адсорбции, часто употребляют выражение «адсорбция при малых заполнениях». Что же имеется в виду под этими «малыми заполнениями», какие величины давлений или, как принято выражать, величины относительных давлений p/p_s фигурируют в спектральных работах? Часто полагают, что «малыми» заполнениями можно называть заполнения, соответствующие $p/p_s = 0,2 \div 0,4$. Однако, если рассматривать элементарные акты адсорбции, то такие заполнения безусловно нельзя считать малыми. На поверхности адсорбента при таких давлениях происходит несколько элементарных адсорбционных актов, накладывающихся друг на друга. Возникающая в результате этого спектральная картина, которую обычно принимают за результат первоначального и единственного проявления процесса адсорбции, на самом деле весьма сложна. Подобные представления часто приводят к грубым ошибкам, затрудняющим понимание истинной природы поверхности адсорбента и его активных центров.

В работе В. И. Лыгина и А. В. Киселева изучалась адсорбция воды на силикагеле. Авторы этих работ пришли к выводу, что единственными центрами молекулярной адсорбции на поверхности кремнезема являются свободные гидроксильные группы, которые образуют водородные связи с молекулами воды. В наших работах с Л. А. Игнатьевой было проведено изучение активных центров силикагеля, дегидратированного при 550°C , с применением методики малых заполнений. Это позволило проследить взаимодействие молекул воды с активными центрами поверхности, в то время как в большинстве работ изучалась адсорбция молекул на поверхности, уже покрытой молекулами воды. После адсорбции воды при давлениях $p/p_s = 0,0005 \div 0,1$ в спектре появляются и затем увеличиваются

по интенсивности полосы 3580 и 1645 см^{-1} ; это указывает на то, что вода адсорбируется в виде молекул. Примененная методика позволяет обнаружить 10^{12} — 10^{13} адсорбированных молекул на 1 см^2 поверхности адсорбента, что соответствует 1 — 10% атомов кремния на поверхности. При появлении указанных выше полос, соответствующая свободным гидроксилам, никаких изменений не претерпевает. Этот факт, а также устойчивость этих полос до 450°C указывает на то, что адсорбция воды при малых заполнениях протекает не на ОН-группах. Молекула воды, по-видимому, образует координационную связь с ненасыщенным атомом кремния поверхности. При дальнейшем повышении величины p/p_s адсорбция воды происходит на ОН-группах, о чем говорит уменьшение интенсивности полосы, соответствующей свободным гидроксилам.

С возражением В. И. Лыгина и А. В. Киселева по поводу того, что адсорбция первых порций воды на кремнеземе в виде молекул связана с наличием примесей (в частности, окиси алюминия) в образцах, нельзя согласиться. Во-первых, силикагель, с которым мы проводили опыты, при проверке на примеси радиоспектроскопическими методами оказался чистым, во-вторых, если бы силикагель содержал некоторое количество окиси алюминия, то при адсорбции на нем пиридина мы наблюдали бы полосы поглощения, соответствующие взаимодействию $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Py}$. Но подобного явления в спектрах замечено не было.

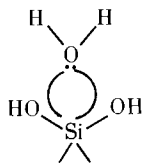
Другое возражение В. И. Лыгина и А. В. Киселева о влиянии нагревания образца излучением глобара также необоснованно. Наши измерения, а также опыты В. И. Якерсона, показывают, что нагревание образцов излучением глобара не превышает 30 — 40°C . Очевидно, такое нагревание не может оказать заметного влияния на наблюдаемые нами полосы координационно связанной воды, устойчивой до 450°C .

Используя методику малых заполнений, удалось показать, что вода адсорбируется сначала на более активных центрах, чем ОН-группы, и лишь при больших заполнениях молекулы воды взаимодействуют с ОН-группами.

Нами также были проведены опыты по адсорбции воды и пиридина на алюмосиликатном катализаторе и окиси алюминия. И на этих адсорбентах (именно в области заполнений порядка $p/p_s = 0,0005 \div 0,1$) адсорбция проходит на активных центрах, отличных от ОН-групп, не затрагивая последних. После заполнения всех координационно ненасыщенных центров адсорбция в основном протекает по механизму водородных связей

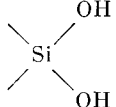
С. П. Жданов. (Институт химии силикатов АН СССР, Ленинград). В свое время А. Н. Сидоров пришел к заключению, что вода не адсорбируется на изолированных гидроксильных группах и что на поверхности пористого стекла должны быть другие активные места (центры второго рода). По Сидорову, такими центрами могли быть координационно ненасыщенные атомы кремния. Однако в пористых стеклах, получаемых из щелочноборосиликатных стекол, всегда содержится примесь B_2O_3 , и, как это было отмечено в [1], активными центрами на поверхности пористых стекол могли быть координационно ненасыщенные атомы бора. Г. А. Галкин (стр. 168) показал, что в случае аэросилов, не содержащих бора, вода адсорбируется на изолированных гидроксильных группах, если значительно ослабить нагревание объекта ИК-радиацией. Л. А. Игнатьева (стр. 180) отметила, что при адсорбции воды на силикагеле, прокаленном при 500°C , при очень малых p/p_s ($\sim 0,005$) не наблюдалось уменьшения интенсивности полосы 3749 см^{-1} , соответствующей изолированным гидроксилам. Для объяснения она использует представления В. Ф. Киселева о возможности прочной координационной связи молекул воды с поверх-

ностными атомами кремния, несущими две гидроксильные группы, по следующей схеме:



По этой схеме молекулы воды проникают в ближайшую координационную сферу атома кремния, находящегося в центре кислородного тетраэдра, и неподеленные электронные пары атома кислорода молекулы воды взаимодействуют с вакантными d -орбитами атома кремния.

Однако возможности такого непосредственного использования d -орбит кремния, глубоко экранированного электронами окружающих его атомов кислорода, представляются маловероятными. В [2] показано, что насыщение d -орбиталей атома кремния в таких условиях происходит за счет $d_{\pi} - p_{\pi}$ -взаимодействий между кремнием и кислородом, возникающих в любом случае, когда протон силанольной группы участвует в водородной связи. Это реализуется, например, при адсорбции молекул воды на гидроксильных группах поверхности кремнезема. Маловероятно и само нахождение силандиольных групп на поверхности прокаленного при 500°C силикагеля, которая уже в значительной степени дигидроксильрована. Проявление таких групп в адсорбции скорее следовало бы искать на силикагелях, не подвергавшихся прокаливанию при высоких температурах.

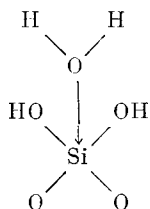
Пока нет надежных методов количественной оценки и даже критериев наличия групп  на поверхности кремнезема. Однако известны

кристаллические кислые гидросиликаты, в которых присутствуют как такие группы, так и молекулы воды [3]. Ни в одном случае молекулы воды не входят в координационную сферу атомов кремния, всегда остающихся в тетраэдрическом окружении атомами кислорода и группами OH. При объяснении повышенных значений дифференциальных теплот адсорбции воды на поверхности откачанного при нагревании кремнезема при самых малых заполнениях, по-видимому, нельзя исключать возможности протекания реакции гидратации, т. е. химического взаимодействия воды с напряженными силоксановыми мостиками на поверхности, а возможно также и с другими активными центрами (ионами Si^{+} и O^{-}), особенно в тех случаях, когда поверхность кремнезема подвергалась предварительному прокаливанию при достаточно высоких температурах.

Л и т е р а т у р а

1. N. W. Cant, L. H. Little. *Canad. J. Chem.*, **42**, 802 (1964); J. D. Chapman, M. L. Hair. *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 1507 (1965). M. J. D. Low, N. Ramasubramanian. *J. Phys. Chem.*, **71**, 730 (1967).
2. Я. И. Рыжик. *Оптика и спектроскопия*, **4**, 532 (1958); **7**, 278 (1959).
3. P. B. Jamieson, L. S. Dent-Glasser. *Acta Cryst.*, **20**, 688 (1966); K. H. Jost, W. Hilmer. *Acta Cryst.*, **21**, 583 (1966).

В. Я. Давыдов (Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет). **Л. А. Игнатьева** (стр. 180) предполагает, что адсорбция воды при очень малых заполнениях происходит на координационно насыщенных атомах кремния по следующей схеме:



Однако существование атомов кремния с двумя гидроксильными группами, если это и возможно, предполагает высокую степень гидроксирования поверхности кремнезема. Образец же силикагеля в опытах Л. А. Игнатьевой был прогрет при 550°C . Как известно [1], на предельно гидроксированной поверхности кремнезема при откачке при 200°C концентрация гидроксильных групп составляет $\sim 8 \text{ мкмоль/м}^2$, а при 550°C — лишь $\sim 3,2 \text{ мкмоль/м}^2$, что соответствует довольно редкому расположению гидроксильных групп. Кроме того, на основании данных ИК-спектроскопии известно [2], что при прогревании образца при 200°C в спектрах проявляются две полосы — полоса свободных (3750 см^{-1}) и полоса связанных групп OH ($3750\text{—}2200 \text{ см}^{-1}$), а после прогрева при 400°C — только узкая полоса свободных групп OH . Следовательно, в условиях опытов Л. А. Игнатьевой существование на поверхности атомов кремния с двумя гидроксильными группами маловероятно.

С другой стороны, по Вейлю [3], координационная ненасыщенность атома кремния увеличивается с ростом числа связанных с ним групп OH . Поэтому на предельно гидроксированной поверхности кремнезема в начальной области заполнений следовало бы ожидать высоких теплот адсорбции. Теплота адсорбции воды на гидроксированном силикагеле в этой области равна $\sim 18 \text{ ккал/моль}$, т. е. довольно велика. Однако, как следует из измерений, проведенных Р. Э. Дзем и Б. В. Кузнецовым (стр. 178), теплота адсорбции воды на сильно дегидроксированном при 1000°C кремнеземе еще больше и составляет $\sim 25\text{—}26 \text{ ккал/моль}$. Этот рост нельзя объяснить существованием на дегидроксированной поверхности координационно ненасыщенных атомов кремния с несколькими гидроксильными группами. Он связан с хемосорбцией воды по другому механизму.

Таким образом, на поверхности откачанного в условиях опыта Л. А. Игнатьевой силикагеля действительно существуют центры высокой адсорбции воды при малых заполнениях. Однако маловероятно, чтобы этими центрами были координационно ненасыщенные атомы кремния, связанные с двумя гидроксильными группами.

Л и т е р а т у р а

1. V. Ya. Davydov, A. V. Kiselev, L. T. Zhuravlev. Trans. Faraday Soc., 60, 2254 (1964).
2. В. Я. Давыдов, А. В. Киселев, В. И. Лыгин. Коллоидн. ж., 25, 152 (1963).
3. W. A. Weyl. A new approach to the chemistry of solid state and its Application to Problem in the Field of Silicate Industry. Pensilvania, 1958.

В. Ф. Киселев (Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, физический факультет). Л. А. Игнатьевой дано доказательство существования центров второго рода при адсорбции в области малых заполнений. Эти центры ранее были обнаружены А. Н. Сидоровым в лаборатории А. Н. Теренина (1956 г.) и позднее Дж. Йетсом. Л. А. Игнатьева дала правильную интерпретацию центров второго рода как координационно ненасыщенных атомов кремния и однозначно показала, что источником брэнстедовских кислотных центров являются координационно связанные молекулы воды, а не группы ОН, что, несомненно, интересно и для теории катализа. Своими спектроскопическими исследованиями Л. А. Игнатьева показала, что группы ОН в адсорбции и катализе не играют универсальной роли (точка зрения, развиваемая А. В. Киселевым и В. И. Лыгиным). Несмотря на попытки Лыгина опровергнуть центры второго рода, спектроскопические, радиоспектроскопические и электрофизические исследования однозначно указывают на донорно-акцепторный механизм адсорбции воды и спиртов в области малых заполнений.

Нагревание образца глобаром, а также присутствующие, по мнению В. И. Лыгина и Г. А. Галкина, примеси не могут опровергнуть эффект. Количество примесей в образце Игнатьевой на два порядка ниже, чем в образцах, исследованных Галкиным.

Мне хотелось также отметить необоснованность разделения теплот адсорбции на две слагающие $Q_{\text{гид}}$ и $Q_{\text{дег}}$ (в статье Киселева и Лыгина на стр. 132), так как аддитивность на малых расстояниях не соблюдается.

В. И. Лыгин (Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет). В связи с поднятым в дискуссии вопросом о механизме адсорбции молекул воды кремнеземами и природе центров их физической адсорбции я хотел бы остановиться на чисто спектральных проявлениях адсорбции молекул воды кремнеземами. Первая спектральная работа [1], в которой для объяснения спектральных проявлений адсорбции было предположено существование других, не гидроксильных центров адсорбции молекул воды, опубликована свыше 10 лет назад.

В последние годы как у нас, так и за рубежом проводились работы с целью нахождения путей нового объяснения этих спектральных проявлений адсорбции, которые находились бы в соответствии с результатами адсорбционных исследований. Среди них следует особенно отметить работы, в которых учитывалось влияние на спектры адсорбированных молекул примесных атомов бора в пористом стекле и алюминия в силикагеле. На этом пути были достигнуты существенные успехи, особенно в последних работах Лоу [2]. При использовании спектральных приборов высокого разрешения удалось наблюдать связанные с примесными атомами гидроксильные группы и исследовать взаимодействие с ними адсорбированных молекул воды. Это позволило сделать вывод о том, что возможной причиной проявления в спектре так называемых вторичных центров [1] являются эти примесные атомы. Установлено также [2, 3], что эти примесные атомы способны мигрировать из объема на поверхность в результате обработки образца при высоких температурах и оказывать сильное влияние на спектр адсорбированных молекул даже при низких концентрациях примеси в объеме. Все это показывает, насколько существенно при исследовании механизма адсорбции молекул воды кремнеземами, особенно при очень малых заполнениях поверхности, использовать как чистые образцы кремнезёмов с максимальной гидратацией поверхности, так и спектрометры высокой чувствительности и разрешения. На современной стадии таких исследований

мы вправе требовать от спектроскопистов выполнения всех этих условий. Если же эти условия не выполняются, то результаты спектральных работ не могут рассматриваться как обоснованные и тем более служить абсолютным критерием для объяснения механизма взаимодействия молекул воды с поверхностью.

В настоящее время необходимо предъявлять повышенные требования ко всем исследованиям адсорбции спектральными методами. В связи с этим особенно важен выбор систем для исследования и спектральных параметров взаимодействия, которые наиболее полно характеризовали бы механизм адсорбции. На мой взгляд, для исследования механизма адсорбции катионированными цеолитами наиболее перспективным является изучение электронных спектров и спектров ЭПР цеолитов с ионообменными катионами переходных элементов, таких, как Cu^{2+} и Ni^{2+} . Получаемая этими методами информация о расщеплении электронных уровней указывает на тип симметрии окружающего катион силового поля, перераспределение электронной плотности и тем самым характеризует место фиксации катиона в решетке цеолита и расположение адсорбированных молекул по отношению к катиону. Этот случай интересен также тем, что для интерпретации результатов может быть применена теория поля лигандов — интенсивно разрабатываемая в настоящее время область квантовой химии.

Л и т е р а т у р а

1. В. А. Никитин, А. Н. Сидоров, А. В. Карякин. Ж. физ. химии, **30**, 117 (1956).
2. M. J. D. Low, N. Ramasubramanian. J. Phys. Chem., **71**, 730 (1967).
3. J. D. Chepman, M. L. Hair. Trans. Faraday Soc., **61**, 1507 (1965).

А. Г. Безус (Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет). Нами изучена зависимость энергии специфического взаимодействия этилена (молекула группы В [1]) от размера обменного катиона щелочного металла в цеолитах типа X. Сопоставлялись теплоты адсорбции этилена с теплотами адсорбции этана (молекула группы А) цеолитами LiX, NaX, KX и CsX. Поскольку молекулы этана и этилена имеют приблизительно одинаковые размеры, строение и величину общей поляризуемости, величина $\Delta Q = Q_{\text{C}_2\text{H}_4} - Q_{\text{C}_2\text{H}_6}$ может быть принята за вклад специфического взаимодействия двойной связи молекулы этилена с обменным катионом в общую энергию адсорбции.

Теплоты адсорбции определялись по изотермам адсорбции этана и этилена цеолитами при трех-четырех температурах [2—4]. Теплоты адсорбции при разных заполнениях рассчитывались из изостер. В таблице приведены величины Q_0 теплот адсорбции этана и этилена цеолитами LiX, NaX, KX и CsX при $a = 0$, величины разностей теплот адсорбции этана и этилена на одном и том же образце цеолита ΔQ , а также величины эффективных радиусов соответствующих катионов. Из таблицы видно, что теплоты адсорбции этилена в начальной области заполнений превышают теплоты адсорбции этана на всех четырех цеолитах. Разность теплот адсорбции этана и этилена ΔQ , т. е. вклад энергии специфического взаимодействия в общую энергию адсорбции, уменьшается при увеличении радиуса катиона. Это говорит о том, что энергия специфического взаимодействия тем больше, чем выше степень сосредоточенности положительного заряда.

Следует отметить, что энергия неспецифического взаимодействия молекулы этана с цеолитами также изменяется с изменением размера катиона, однако эта зависимость имеет противоположный характер: теплота адсорбции этана увеличивается с ростом радиуса катиона в результате увеличе-

ния энергии дисперсионного взаимодействия этана со стенками каналов цеолитов (см. таблицу). Энергия дисперсионного взаимодействия молекулы этилена также растет при увеличении размера катиона, однако происходящее одновременно с этим уменьшение энергии специфического взаимодействия превосходит это увеличение, в результате чего величина ΔQ уменьшается [2, 4].

Теплоты адсорбции этана и этилена на цеолитах типа X с различными катионами

Цеолит	Радиус катиона, Å	Q_d , ккал/моль		ΔQ , ккал/моль
		этилен	этан	
LiX	0,73	8,9	5,5	3,4
NaX	0,98	9,2	6,2	3,0
KX	1,33	7,8	6,4	1,4
CsX	1,65	7,7	6,7	1,0

Теплоты адсорбции этана растут с заполнением полостей всех изученных образцов цеолитов типа X. Этот рост свидетельствует о притяжении адсорбированных молекул этана друг к другу в полостях и, следовательно, о значительной однородности поверхности полостей по отношению к неспецифической адсорбции этана [2, 4]. В соответствии с этим изотермы адсорбции этана цеолитами X в начальной области линейны или выпуклы к оси давлений и могут быть описаны с помощью приближенных уравнений, содержащих константы равновесия адсорбат — адсорбат [5, 6].

Характер зависимости Q от a в случае специфической адсорбции веществ группы B цеолитами зависит от соотношения вкладов специфического взаимодействия и взаимодействия адсорбат — адсорбат в общую энергию адсорбции при различных заполнениях полостей. При адсорбции этилена цеолитами LiX и NaX, содержащими катионы малых размеров, вклад специфических взаимодействий в общую энергию адсорбции относительно велик (см. таблицу). Уменьшение этого вклада специфических взаимодействий адсорбат — адсорбент при увеличении заполнения превышает увеличение вклада взаимодействий адсорбат — адсорбат из-за некоторой неоднородности катионированной поверхности полостей по отношению к специфически адсорбирующимся молекулам [2, 7] (эта неоднородность обусловлена, по-видимому, энергетической неравноценностью катионов и неравномерностью их расположения в полостях). Поэтому теплоты адсорбции этилена цеолитами LiX и NaX уменьшаются с увеличением заполнения. Теплоты же адсорбции этилена цеолитами KX и CsX возрастают с заполнением. В этом случае благодаря относительно небольшому вкладу специфических взаимодействий (см. таблицу) энергетическая неоднородность поверхности полостей проявляется в меньшей степени. При адсорбции этилена цеолитом KX имеет место промежуточный случай: в начальной области заполнения наблюдается некоторое уменьшение Q с увеличением заполнения, а затем, при дальнейшем увеличении заполнения, теплоты растут. Следовательно, степень однородности поверхности полостей цеолита KX по отношению к специфической адсорбции этилена меньше, чем для цеолита CsX, но больше, чем для цеолитов LiX и NaX.

Л и т е р а т у р а

1. А. В. Киселев, В. И. Лыгин. Настоящий сборник, стр. 132.
2. А. Г. Безус, А. В. Киселев. Ж. физ. химии, **41**, 1773, 2224 (1967).
3. А. Г. Безус, А. В. Киселев, З. Седлачек. Ж. физ. химии, **43**, 1224 (1969).

4. N. N. Avgul, A. G. Bezus, O. M. Dzhigit, A. V. Kiselev, L. Ja. Kyrdykova, T. A. Melnikova, K. N. Mikos, G. G. Muttik, Z. Sedlaček; Сб. «Molecular Sieves», London, 1968, p. 264.
5. Б. Г. Аристов, А. Г. Безус, Г. И. Березин, В. А. Синуцын. Настоящий сборник, стр. 367.
6. З. Седлачек. Настоящий сборник, стр. 396.
7. Б. Г. Аристов, А. Г. Безус, А. В. Киселев. Ж. физ. химии, 41, 3126 (1967).

Фам Куанг Зы (Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет). Была исследована специфическая адсорбция азота (молекула группы В [1], в которой электронная плотность локально сосредоточена на периферии вследствие наличия π -связи, вызывающей значительный квадрупольный момент). Молекула азота соответствует по размерам и поляризуемости молекуле аргона, принадлежащей к группе А.

Как и в случае специфической адсорбции диэтилового и диметилового эфиров [2] и этилена [3] (молекул группы В), когда сравниваются теплоты адсорбции этих молекул соответственно с теплотами адсорбции *n*-пентана, пропана и этана (молекулы группы А), можно сравнивать полученные нами из изостер теплоты адсорбции азота на цеолитах типа X с различными катионами с данными по теплотам адсорбции аргона, полученными в работе [4].

Из таблицы видно, что теплоты адсорбции азота и аргона на неспецифическом адсорбенте (графитированной термической саже) близки, а на специфических адсорбентах (катионированных целитах) теплота адсорбции азота больше, чем для аргона.

Теплоты адсорбции азота и аргона на цеолитах типа X с различными катионами

Адсорбент	Радиус катиона, А	Q, ккал/моль		ΔQ , ккал/моль
		азот	аргон	
Графитированная сажа		2,40	2,35	0,05
LiX	0,78	7,0	2,7	4,3
NaX	0,98	5,2	2,8	2,4
KX	1,33	4,3	3,3	1,0
CsX	1,65	3,8	—	—

По мере увеличения радиуса обменного катиона и выдвижения его в полость цеолита X теплота адсорбции аргона и вклад неспецифического взаимодействия в теплоту адсорбции азота увеличиваются, а вклад специфического взаимодействия молекулы азота с различными катионированными формами цеолита X $\Delta Q \approx Q_{(N_2)} - Q_{Ar(N_2)}$ падает.

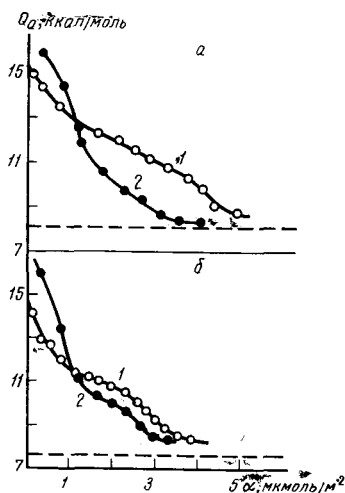
Такой метод оценки вклада специфического взаимодействия остается пока еще приближенным, так как он содержит допущение об аддитивности энергии специфического и неспецифического взаимодействий.

Л и т е р а т у р а

1. А. В. Киселев, В. И. Лыгин. Настоящий сборник, стр. 133.
2. О. М. Джигит, С. П. Жданов, А. В. Киселев, Т. А. Мельникова, К. Н. Микос, Г. Г. Муттик. Ж. физ. химии, 41, 1431 (1967).
3. А. Г. Безус. Настоящий сборник, стр. 188.
4. R. M. Barrer, W. I. Stuart. Proc. Roy. Soc., A249, 464, 484 (1957).

А. А. И с п р и к я н (Институт физический химии АН СССР, Москва). Метод количественной оценки дополнительного вклада (связанного с взаимодействием π -электронов бензола с диполями гидроксильных групп силикагеля) в энергию адсорбции молекулы бензола гидратированной поверхностью силикателя представляется мне необоснованным. Этот метод, развитый А. В. Киселевым в многочисленных публикациях, не учитывает изменения в текстуре поверхности силикагеля при его дегидратации. Несколько упрощая вопрос, можно сказать, что если гидратированная поверхность силикагеля представляет собой плотный частокोल гидроксильных групп, то предельно дегидратированная поверхность может быть охарактеризована как вдвое более разреженный частокол кислородных ионов. Поэтому понижение энергии адсорбции, например бензола, при дегидратации будет вызвано не только исчезновением «специфического» (по терминологии А. В. Киселева) взаимодействия, но и уменьшением дисперсионной компоненты взаимодействия. Вот почему мне кажутся **неубедительными** расчеты, приведенные в статье А. В. Киселева и В. И. Лыгина (стр. 132), и сопоставления разностей энергии адсорбции со сдвигами в ИК-спектрах.

В описанной Г. А. Галкиным методике хотя и устраняется значительное разогревание образца глобаром, но зато создается неизотермичность даже в одном опыте при переходе от одной степени заполнения к другой или от одной длины волны к другой. Кроме того, обнаружение при помощи ИК-спектроскопии факта образования водородной связи молекул воды с гидроксильными группами, конечно, не исключает ни возможности образования водородной связи с кислородами $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$, ни образования координационной связи с атомами кремния, т. е. адсорбции на негидроксильных центрах.



Теплоты адсорбции бензола (а) и гексана (б) на гидратированной (1) и дегидратированной (2) поверхности TiO_2

Пунктиры — теплоты конденсации

Можно внести некоторую ясность в проблему существования центров адсорбции второго рода путем проведения аналогии в характерах адсорбции на поверхностях кремнезема и двуокиси титана. Последняя в гидратированном состоянии, так же как и кремнезем, покрыта гидроксильными группами, а в дегидратированном состоянии — мостиками $\equiv\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}\equiv$. На рисунке приведены дифференциальные теплоты адсорбции бензола и гексана на двух такого рода поверхностях. На дегидратированной поверхности теплота адсорбции при малых заполнениях не только не снижается, но даже несколько превышает теплоту адсорбции паров на гидратированной поверхности. Гидроксильные группы являются как бы помехой для взаимодействия этих молекул с более глубоко

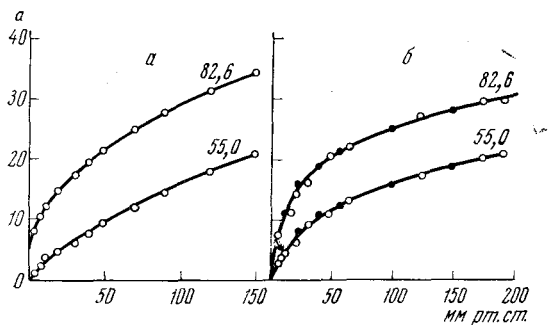
расположенными центрами адсорбции второго рода. Лишь после насыщения этих сильно адсорбирующих центров (после $\theta \approx 0,5$) начинает проявляться адсорбция на гидроксильных группах. Отсюда следует, что на поверхности двуокиси титана существует значительное число центров адсорбции кроме гидроксильных групп. Такими центрами, по-видимому, служат ионы титана, проявляющие сильные электрофильные свойства вследствие вакансий на их $3d$ -орбиталях. Аналогичный эффект на поверхности кремнезема выражен менее ярко, и поэтому возникают трудности его обнаружения.

Классификация адсорбатов и поверхностей по типам, предложенная А. В. Киселевым, по моему мнению неудачна. По этой классификации привычные и удобные понятия (например, однородная, неоднородная, полярная, неполярная поверхности и др.) заменяются гораздо менее выразительными понятиями (специфическая, неспецифическая и т. д.). Для молекул адсорбата предлагается четыре типа (A , B , C и D), заменяющие все тонкости специфики строения молекулы. В одной из групп, например, находятся молекулы, характеризующиеся «неравномерным распределением периферической электронной плотности», как будто существуют молекулы, не обладающие такими «особенностями».

С. С. Хвощев, С. П. Жданов (Институт химии силикатов АН СССР, Ленинград). В статье И. Е. Неймарка (стр.151), показано, что природа катиона оказывает существенное влияние на адсорбцию цеолитами. Представление о вкладе катионов в энергию адсорбции могут дать измерения адсорбции и теплот адсорбции на изоструктурных цеолитах, различающихся числом одноименных катионов в их элементарных ячейках. Имеются указания на некоторую тенденцию к снижению теплот адсорбции бензола с уменьшением содержания катионов Ca^{2+} в синтетических фожазитах [1]. Для декатионированных форм морденита характерны значительно меньшие по сравнению с исходными образцами величины теплот адсорбции некоторых углеводородов [2]. Проведенное нами сравнение изотерм адсорбции CO_2 и NH_3 на синтетических фожазитах с различными соотношением Si/Al в их решетках, а поэтому и с различным содержанием обменных катионов в элементарных ячейках, показывает (рис. 1), что в обоих случаях с ростом катионной плотности наблюдается значительное увеличение адсорбции. При этом катионы вносят, по-видимому, относительно больший вклад в энергию адсорбции CO_2 , так как в этом случае прирост адсорбции несколько больше. Для Na -фожазита найдено [3], что сумма электростатического и дисперсионного вкладов катионов в случае CO_2 составляет $\sim 70\%$ от общей суммы вкладов катионов и атомов кислорода решетки, а для NH_3 она равна 60% .

Хотя дисперсионная составляющая для катионов должна быть значительно меньше соответствующего вклада атомов кислорода решетки, даже для молекул с симметричным распределением электронной плотности наблюдается некоторое снижение адсорбции и теплот адсорбции с уменьшением плотности, как показано для адсорбции аргона на декатионированных морденитах [4]. Декатионирование представляет собой другой путь получения изоструктурных цеолитов с различной катионной плотностью. При декатионировании путем кислотной обработки следует принимать во внимание возможность деалюминирования образцов [5, 6]. Снижение адсорбции CO_2 с уменьшением содержания катионов в элементарной ячейке наблюдается и для синтетических эрионитов, отличающихся степенью декатионирования и деалюминирования (рис. 2, а).

Картина, однако, усложняется при переходе к адсорбции NH_3 на этих же образцах (рис. 2, б). Адсорбция NH_3 на декатионированных образцах (изотермы 2 и 3) значительно превышает адсорбцию на исходной калиево-натриевой форме эрионита (изотерма 1), особенно в области небольших за-



Р и с. 1. Изотермы адсорбции CO_2 при 60°C (а) и NH_3 при 300°C (б) на синтетических фожазитах

Цифры у изотерм — числа ионов Na^+ в элементарной ячейке фожазитов. Темные кружки — десорбция. Адсорбция a выражена числом молекул на одну элементарную ячейку

Р и с. 2. Изотермы адсорбции CO_2 при 18°C (а) и NH_3 при 300°C (б) на синтетических эрионитах с различными соотношениями обменных катионов и атомов Al и Si в элементарной ячейке

1 — $\text{K}_{6,3}\text{Na}_{2,3}\text{Al}_{7,6}\text{Si}_{28,4}$; 2 — $\text{K}_{3,2}\text{Na}_{0,2}\text{Al}_{7,6}\text{Si}_{28,4}$; 3 — $\text{K}_{0,7}\text{Al}_{3,1}\text{Si}_{28,4}$. Темные кружки — десорбция

полнений. Для NH_3 на декатионированных образцах, в отличие от CO_2 , имеет место взаимодействие хемосорбционного типа. Сейчас можно считать установленным, что декатионирование цеолитов приводит к образованию кислотных центров на их поверхности [7, 8]. Хемосорбция молекул NH_3 на таких центрах может быть связана со способностью этих молекул выступать как в качестве доноров электронов за счет неподеленной электронной пары атома азота, так и в качестве акцепторов (через атом водорода). Образование иона аммония и хемосорбция NH_3 на льюисовских кислотных центрах декатионированных цеолитов наблюдались спектроскопически [7, 8]. Некоторое снижение адсорбции NH_3 , наблюдавшееся при деалюминировании (см. изотермы 2 и 3, рис. 2, б), связано, вероятно, с уменьшением числа кислотных центров (если отождествлять их с дефицитом катионов) в деалюминированном образце. Кроме того, сами хемосорбированные молекулы аммиака и образовавшиеся ионы аммония, по-видимому, являются своего рода «вторичными» центрами адсорбции. Поскольку суммарное число этих центров и катионов в деалюминированном образце меньше, чем в декатионированном, то это может являться другой причиной наблюдающегося снижения адсорбции NH_3 при деалюминировании.

Л и т е р а т у р а

1. Е. Г. Борескова, К. В. Топчиева, Л. И. Писгузова. Сб. «Цеолиты, их свойства, синтез и применение». М.— Л., «Наука», 1965, стр. 367.
2. P. E. Eberly. J. Phys. Chem., **67**, 2404 (1963).
3. R. M. Barrer, R. M. Gibbons. Trans. Faraday Soc., **59**, 2569 (1963).
4. R. M. Barrer, D. L. Peterson. Proc. Roy. Soc., **A280**, 466 (1964).
5. С. П. Жданов, Б. Г. Новиков. Докл. АН СССР, **166**, 5 (1966).
6. И. М. Белевская, М. М. Дубинин, И. И. Криштофори. Изв. АН СССР, Серия хим., **1967**, 2164.
7. С. П. Жданов, А. В. Киселев, В. И. Лыгин, Т. И. Тимова. Ж. физ. химии, **40**, 1041 (1966).
8. J. B. Uytterhoeven, L. G. Christner, W. K. Hall. J. Phys. Chem., **69** 2117 (1965).

А. Л. Клячко - Гурвич (Институт органической химии АН СССР, Москва). В статье И. Е. Неймарка (стр. 151) на многочисленных примерах показано, что замена катиона сильно изменяет адсорбционные свойства цеолитов, особенно по отношению к молекулам полярным или способным сильно поляризоваться. Для изучения этого явления мы применили измерение дифференциальных теплот адсорбции калориметром типа Кальве [1, 3], который позволяет определять количество тепла, медленно выделяющегося в течение нескольких часов. На цеолитах NaX и NaY адсорбция углеводородов происходит в однородном адсорбционном поле. При этом теплота адсорбции бензола остается практически постоянной, а теплота адсорбции циклогексана по мере заполнения полостей увеличивается за счет взаимодействия между молекулами. При замене Na^+ на Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} однородность поля нарушается, что приводит к повышению начальных теплот адсорбции как бензола, так и циклогексана, причем для бензола это повышение больше.

И. Е. Неймарк считает, что для насыщенных углеводородов специфического взаимодействия молекул с катионами не наблюдается, и адсорбция в основном определяется доступностью полостей цеолита. Наши измерения показали, что и при отсутствии специфического взаимодействия теплота адсорбции циклогексана зависит от природы обменного катиона, вероятно, за счет изменения дисперсионной составляющей. Такой же результат был получен А. В. Киселевым с сотрудниками при изучении теплот адсорбции углеводородов на цеолитах типа X с различными одновалентными катионами и ионом Ca^{2+} .

Наиболее интересные результаты были получены при измерении теплот адсорбции бензола. Благодаря способности к специфическому взаимодействию с катионами бензол удобен для изучения природы адсорбционных центров в цеолитах. При обмене Na^+ на Ca^{2+} последние сначала занимают места внутри шестичленных кислородных мостиков (S_I), и при этом адсорбционные свойства не изменяются. При увеличении степени обмена на стенках полостей появляются центры S_{II} , занятые ионами Ca^{2+} и свободные от катионов. Число центров каждого типа зависит от соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и от степени ионного обмена. Для всех изученных цеолитов мы рассчитали число центров каждого типа и результаты сопоставили с изменениями теплот адсорбции бензола по мере заполнения полостей. Присутствие центров, занятых ионами, приводит к повышению начальных теплот адсорбции; на центрах же, свободных от катионов, адсорбция бензола сопровождается выделением меньших количеств теплоты. Таким образом удалось связать изменение теплот адсорбции бензола с природой адсорбционных центров.

В связи с такой интерпретацией результатов возникает вопрос, можно ли рассматривать адсорбцию в полостях как адсорбцию на центрах или в них имеется однородное адсорбционное поле. Расчеты показывают, что

энергия дисперсионного взаимодействия вблизи стенок полости много больше, чем в остальном объеме. Напряженность электростатического поля сильно возрастает вблизи катионов, особенно поливалентных. Все это позволяет говорить о наличии в объеме полости цеолита определенных мест с повышенным адсорбционным потенциалом, которые с полным основанием можно назвать адсорбционными центрами. Такими центрами прежде всего являются обменные катионы.

Наличие в цеолитах адсорбционных центров не противоречит применению к ним теории объемного заполнения при адсорбции достаточно больших молекул, когда каждая молекула оказывается вблизи одного из центров. Если эти центры достаточно близки друг к другу по свойствам, все молекулы адсорбируются с одинаковой энергией, и для них адсорбционное поле оказывается однородным.

Л и т е р а т у р а

1. А. Л. Клячко-Гурвич, А. Г. Худиев, А. М. Рубинштейн. Изв. АН СССР, Серия хим., 1967, 687.
2. А. Л. Клячко-Гурвич, А. Г. Худиев, Я. И. Исаков, А. М. Рубинштейн. Изв. АН СССР, Серия хим., 1967, 1355.
3. А. Г. Худиев, А. Л. Клячко-Гурвич, Т. Р. Бруева, Я. И. Исаков, А. М. Рубинштейн. Изв. АН СССР, Серия хим., 1968, 717.

И. Н. Соломонова (Институт электрохимии АН СССР, Москва). В статье И. Е. Неймарка (стр. 151) было показано, что изменение химической природы поверхности адсорбента путем проведения химической реакции приводит к изменению его адсорбционной активности. В случае силикагелей это связано с исключением из адсорбционного процесса гидроксильных групп, являющихся центрами адсорбции, а также с ослаблением потенциала дисперсионных сил притяжения за счет отодвигания адсорбированных молекул от кремнекислородного остова. Некоторую информацию об энергии взаимодействия адсорбированных молекул с модифицированными поверхностями может дать смещение соответствующих полос поглощения в ИК-спектрах активных к взаимодействию групп при адсорбции. Для этого необходимо получать однородные слои с выдвинутыми вперед активными функциональными группами, не содержащие гидроксильных групп, поскольку спектральные проявления взаимодействий на них наиболее сильны.

Приведу только один пример. В работе [1] при изучении адсорбции молекул различной электронной структуры на поверхности аэросила, содержащего нитрильные и оставшиеся после модифицирования гидроксильные группы, авторы сделали вывод о том, что нитрильная группа инертна по отношению к силанольным группам аэросила и адсорбированным молекулам. При изучении адсорбента типа III (по классификации А. В. Киселева), несущего сосредоточенные отрицательные заряды на поверхности, мы удаляли гидроксильные группы модифицированием аэросила метил-2-цианоэтилхлорсианом после дегидратации его в вакууме при высоких температурах и модифицировали оставшиеся поверхностные гидроксильные группы парами метилового спирта. При этом в ИК-спектрах всех модифицированных образцов наряду с полосой поглощения валентных колебаний связанных между собой водородной связью поверхностных гидроксильных групп при 3640 см^{-1} появилась полоса при 3470 см^{-1} , свидетельствующая о взаимодействиях CN-групп поверхности с оставшимися OH-группами. Смещение на 270 см^{-1} свидетельствует об образовании водородной связи. Известно, что нитрильные группы могут образовывать комп-

лексы как друг с другом, так и с молекулами растворителей [2]. Появление в спектре полосы поглощения свободных гидроксильных групп при 3750 см^{-1} после удаления CN-групп с поверхности модифицированного при 400°C в вакууме образца еще раз ярко свидетельствует о том, что гидроксильные группы поверхности были связаны в комплекс с CN-группами и стали свободными после удаления последних.

Второе замечание относится к получению «аминослоев», поскольку модифицирование аэросила аминотоксисиланами [1] не приводит к полному удалению гидроксильных групп поверхности. Перспективным в этом отношении нам кажется модифицирование моноэтаноламинол, впервые предложенное в работе [3] и недавно проведенное в газо-хроматографическом режиме [4]. При изучении методом ИК-спектроскопии структуры слоя, образующегося при необратимой адсорбции моноэтаноламина на эросиле, а также роли поверхностных гидроксильных групп и других центров апротонного типа и возможности их блокировки нам удалось получить аминоповерхность, не содержащую гидроксильных групп и устойчивую в вакууме до 300°C . Выше этой температуры на поверхности идет вторичная реакция, о чем свидетельствует появление в спектре полосы поглощения валентных колебаний NH вторичных аминов при 3440 см^{-1} . Легкость проведения данной реакции заставляет думать, что таким путем можно будет получать селективные адсорбенты для газовой хроматографии, наполнители для кислых полимеров, а также адсорбенты для поглощения CO_2 .

Л и т е р а т у р а

1. В. А. Тертыш, А. А. Чуйко, И. Е. Неймарк. Теор. и эксп. химия, **1**, 400 (1965).
2. Е. П. Жукова. Оптика и спектроскопия, **4**, 752 (1958); И. С. Перельгин. Оптика и спектроскопия, **13**, 353 (1962).
3. И. Е. Неймарк, В. М. Чертов, Ф. Ю. Шейнфайн, Н. С. Кругликова. Докл. АН СССР, **132**, 1356 (1960).
4. В. И. Калмановский, А. В. Киселев, Г. Г. Шешенина, Я. И. Яшин. Сб. «Газовая хроматография», вып. 6. М., НИИТЭХИМ, 1967, стр. 45.

К. К. К а л н и н ь ш (Институт высокомолекулярных соединений АН СССР, Ленинград). При адсорбции, по-видимому, могут иметь место случаи, когда между адсорбентом и адсорбатом помимо водородной связи действуют другие сильные межмолекулярные взаимодействия, в частности электростатические.

Нами получены спектральные и термодинамические характеристики водородной связи гидроксильных групп фенола и солей фенолсульфокислоты в CCl_4 и CHCl_3 . Установлено, что молекулы соли ассоциируют с образованием димеров, связанных как диполь-дипольными силами ионных пар, так и водородной связью групп OH. Энтальпия водородной связи групп OH в димерах соли в 3 раза превышает энтальпию димеризации фенола. Считается, что структура водородной связи в обоих случаях циклическая



Обнаруженный эффект обусловлен влияниями диполь-дипольных взаимодействий на состояние водородной связи, так как донорно-акцепторные свойства групп OH в случае фенола и солей фенолсульфокислоты, по нашим данным, близки друг другу. Установлено, что энтальпия водородной связи гидроксильных групп увеличивается с ростом дипольного момента ионной пары, т. е. с упрочнением диполь-дипольных взаимодействий.

Н. К. Бебрис, С. П. Джавадов, Ю. С. Никитин (Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет). Представляло интерес сопоставить адсорбционные свойства очень чистого пористого кремнезема — аэросилогеля (с суммарным содержанием примесей меньше 0,1 вес.%) со свойствами промышленного силикагеля, содержащего 0,6 вес.% Al_2O_3 . Оба образца были весьма крупнопористыми (диаметр пор 500 Å). Снятые на них абсолютные изотермы адсорбции бензола в начальной области p/p_s (до 0,25) совпадают, что говорит о примерно одинаковом покрытии поверхности гидроксильными группами.

Применение очень чувствительного газо-хроматографического метода позволило изучить адсорбционные свойства кремнезёмов при очень малых заполнениях поверхности θ от 0,001 до 0,1. При этом было обнаружено заметное различие в свойствах обоих образцов (рис. 1). Рассчитанные из хроматограмм величины удерживаемых единиц поверхности объемов V_s ароматических углеводородов, адсорбция которых весьма чувствительна к наличию на поверхности адсорбента электроноакцепторных центров [1, 2], для промышленного силикагеля выше, чем для чистого аэросилогеля. В случае же неспецифически адсорбирующихся n -алканов величины V_s для обоих образцов практически совпадают. Из рис. 2 видно, что даже сильно и специфически адсорбирующиеся вещества образуют при прохождении через колонку с чистым кремнеземом (аэросилогелем) [3] узкие симметричные пики, тогда как в случае колонок с промышленным силикагелем образуются резко асимметричные пики из-за наличия примесей. Таким образом, при очень малых заполнениях поверхности примеси, вызывающие образование акцепторных центров, оказывают сильное влияние на адсорбционные свойства силикагелей, и это нужно учитывать при их исследовании.

Большой интерес представляет также активация поверхности окислов при высокой температуре. В работе [2] газо-хроматографическим методом изучалась адсорбция разных веществ на гидроксильированной и дегидроксилированной поверхности чистого макропористого силикагеля при $\theta \approx 0,1$. Величины V_s n -алканов после дегидроксилирования поверхности силикагеля увеличились, в то время как соответствующие величины специфически адсорбирующихся веществ (бензола, диэтилового эфира, ацетона, ацетонитрила) сильно уменьшились. В дополнение к работе [2] нами было проведено исследование прокаленного и исходного чистого макропористого силикагеля при меньших заполнениях поверхности (порядка 0,01).

Из таблицы видно, что после прокалывания силикагеля увеличение V_s наблюдается не только для алканов, но и для специфически адсорбирующихся веществ, причем у соединений, содержащих свободную пару электронов

Величины удерживаемых объемов V_s (мл/м²) адсорбатов разной электронной структуры при $\theta \approx 0,01$ и 200°C на поверхности силикагелей, прокаленных при 300 и 600°C, и алюмосиликагеля, прокаленного при 600°C

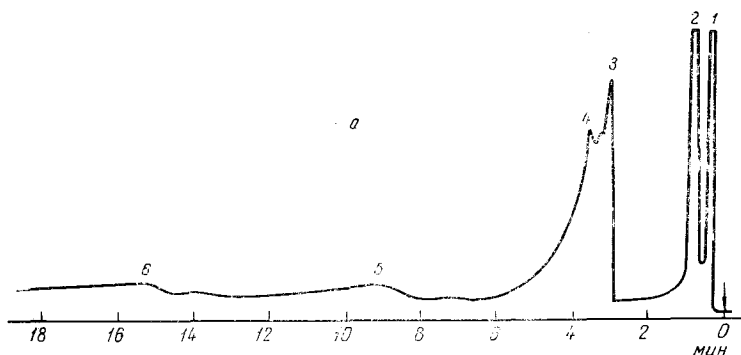
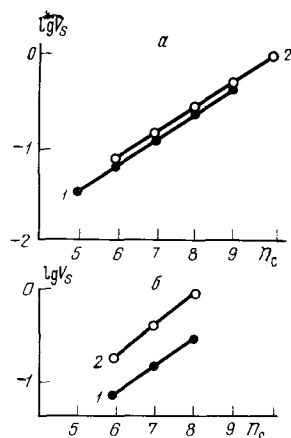
Адсорбат	Силикагель (300°C)	Силикагель (600°C)	Алюмосиликагель (600°C)
n -Декан	—	0,093	0,183
n -Ундекан	0,030	0,159	—
o -Ксилол	0,090	0,206	1,292
Кумол	0,096	0,216	0,982
Диэтиловый эфир	0,064	0,143	0,943
Ацетон	0,158	1,060	См.*
Пиридин	0,810	3,190	Хемосорбция

* Претерпевает химическое превращение.

Р и с. 1. Зависимость абсолютных величин удерживаемых объемов V_s от числа углеродных атомов в молекуле n_c

a — n -алканы при 120°C ; b — ароматические углеводороды при 140°C ;

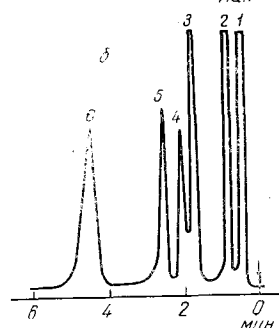
1 — чистый пористый кремнезем — аэросилогель, 2 — промышленный силикагель



Р и с. 2. Хроматограмма смеси, полученная при сорбции на колонках с промышленным макропористым силикагелем (a) и с чистым пористым кремнеземом — аэросилогелем (b)

Температура опыта 200°C . Колонка размером $1 \text{ м} \times 0,4 \text{ см}$, газ-носитель — азот. Детектор пламенноионизационный.

1 — циклогексан; 2 — n -декан; 3 — анилин; 4 — нитробензол; 5 — циклогексанол; 6 — ацетофенон



при атомах кислорода или азота, это увеличение больше, чем у ароматических углеводородов. Если же в колонку с прокаленным силикагелем впустить пары воды, то активность адсорбента резко снижается. Так, V_s ацетона после впуска в колонку 2 мкл воды и последующего выдерживания образца в токе азота при 200°C в течение 12 час снизился в 3 раза (с $1,06$ до $0,33 \text{ мл/м}^3$), приближаясь к значению для исходного образца ($V_s = 0,158 \text{ мл/м}^3$). Величины V_s для специфически адсорбирующихся соединений при адсорбции на прокаленном силикагеле все еще значительно меньше, чем при адсорбции на алюмосиликагеле (см. таблицу). Кроме того, пиридин, хемосорбирующийся на алюмосиликагеле, не хемосорбируется прокаленным силикагелем. По-видимому, активные места, возникающие в малом количестве при дегидроксилировании поверхности силикагеля, имеют другую природу, нежели кислотные центры алюмосиликагеля или силикагеля, содержащего акцепторные примеси (Al_2O_3 , Fe_2O_3).

Л и т е р а т у р а

1. А. В. Киселев, Я. И. Яшин. Газо-адсорбционная хроматография. М., «Наука», 1967.
2. С. П. Джавадов, А. В. Киселев, Ю. С. Никитин. Ж. физ. химии, 41, 1131 (1967).
3. Н. К. Бебрис, Г. Е. Зайцев, А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, Я. И. Яшин. Нефтехимия, 8, 481, 1968.

Л. А. Купча (Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет). Нами было проведено исследование УФ-спектров и спектров ЭПР антрацена и дифениламина, адсорбированных цеолитами NaX и декатионированным цеолитом Y.

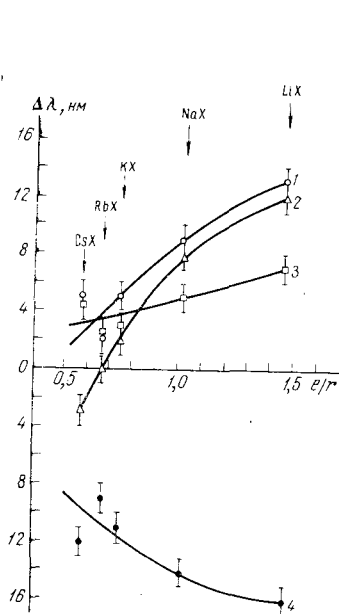
Адсорбция катионированными цеолитами. Увеличение смещения полос поглощения адсорбированных цеолитом X ароматических молекул с ростом соотношения e/g ионообменных катионов (рис. 1) относительно спектра молекул в нейтральном растворителе свидетельствует об определяющей роли электростатического взаимодействия при возмущении этого ряда молекул поверхностью цеолита. Меньшее по абсолютной величине смещение спектра пиридина, адсорбированного цеолитами LiX и NaX (см. рис. 1), по сравнению с анилином может быть обусловлено отчасти различием геометрии этих молекул. В основном же этот эффект, по-видимому, определяется различным сопряжением несвязанных электронов атома азота с ароматическим кольцом ($3p^2$ -орбита для анилина и sp^2 -орбита для пиридина).

Спектральный эффект определяется также возможностью благоприятной ориентации относительно катионов той части молекулы, которая способна к специфическому взаимодействию. Абсолютные величины смещения $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода в спектрах молекул анилина и *n*-фенилендиамин, адсорбированных цеолитом X с одним и тем же обменным катионом, за исключением цеолита CsX, близки. Это свидетельствует о том, что взаимодействие молекулы *n*-фенилендиамина с катионом цеолита осуществляется в основном одной группой — NH_2 кольца или что обе группы NH_2 молекулы *n*-фенилендиамина одновременно испытывают взаимодействие с катионами, но в энергетически менее выгодном положении.

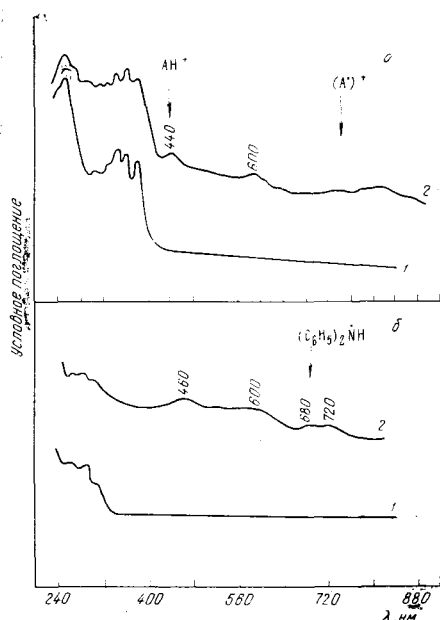
Адсорбция нитробензола катионированными цеолитами, как и в случае кремнеземов, приводит к сильному смещению спектров в красную область. Возбужденное состояние перехода с переносом заряда молекул нитросоединений более полярно, чем основное состояние [1], что позволяет сопоставить смещение полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода нитробензола (см. рис. 1) с изменением возбужденного уровня вследствие ион-дипольного взаимодействия.

Адсорбция декатионированными цеолитами. В случае катионированных цеолитов наблюдалась только слабая физическая адсорбция молекул антрацена и дифениламина (рис. 2, *a* и *б*, кривые 1). При адсорбции этих молекул декатионированным цеолитом в спектре появлялся ряд новых полос, свидетельствующих об образовании на поверхности заряженных форм. Так, полосы поглощения у 440 и 720—800 нм в спектре адсорбированного антрацена можно приписать [2, 3] соответственно протонизированным и радикальным формам антрацена (рис. 2, *a*, кривая 2). Полосы дифениламина около 680—720 нм (рис. 2, *б*, кривая 2) соответствуют поглощению радикал-катионов в сильных электроноакцепторных средах [4, 5].

До адсорбции как катионированные, так и декатионированные формы цеолита не давали сигнала ЭПР. После адсорбции молекул антрацена и дифениламина декатионированными цеолитами при больших заполнениях, как и в [6], наблюдались четкие синглеты. При низких заполнениях декатионированного цеолита молекулами антрацена ($a = 4 \text{ мг/г}$) и дифениламина ($a = 7 \text{ мг/г}$), адсорбированных из раствора в *n*-ундекане, спектры



Р и с. 1. Зависимость смещения полос поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода молекул анилина (1), *n*-фенилендиамин (2), пиридина (3) и нитробензола (4) от отношения e/r катионов цеолита



Р и с. 2. Спектры антрацена (а) и дифениламина (б), адсорбированных из раствора в *n*-ундекане цеолитом NaX (1) и декатионированным цеолитом Y (2)

ЭПР радикал-катионов имели слабо разрешенную структуру, обусловленную в случае дифениламина взаимодействием магнитных моментов неспаренного электрона адсорбированного радикала и ядер азота и водорода группы $>NH$. Размытие структуры сигнала при больших заполнениях цеолита связано с уменьшением подвижности адсорбированных молекул [6].

Число образующихся катион-радикалов антрацена ($4 \cdot 10^{17}$ спин/г адсорбента) и дифениламина ($1 \cdot 10^{18}$ спин/г адсорбента) значительно меньше предельной величины адсорбции этих молекул ($1-2 \cdot 10^{20}$ молекул на 1 г цеолита). Интенсивность сигнала после адсорбции антрацена декатионированным цеолитом из газовой фазы уменьшалась при дополнительном впуске воды. Впуск сухого кислорода приводил к увеличению в 30 раз интенсивности сигнала катион-радикала антрацена, что подтверждает большую роль хемосорбированного кислорода в реакции образования ион-радикалов [7].

Л и т е р а т у р а

1. N. S. Bayliss, E. V. Mc Rae. J. Phys. Chem., 58, 1006 (1964).
2. A. N. Terenin. Adv. in Catalysis, 15, 117 (1964).
3. W. Albersberg, V. J. Hoiftink, E. L. Mackor, W. P. Weiland. J. Chem. Soc., 1959, 3049.
4. V. J. Hoiftink, P. J. Landstrs. Mol. Phys., 3, 371, 533 (1966).
5. В. Е. Холмогоров, Э. В. Баранов. Оптика и спектроскопия, 14, 827 (1963).
6. D. N. Stamires, J. Turkevich. J. Amer. Chem. Soc., 86, 749 (1964).
7. F. R. Dollish, W. Keith Hall. J. Phys. Chem., 71, 1005 (1967).

И. А. Бродский, А. Е. Станевич, Н. Г. Ярославский (Государственный оптический институт, Ленинград). Можно ожидать, что расширение спектральных исследований явлений адсорбции на область малых частот (частот колебаний молекул относительно поверхности) может дать дополнительную информацию о процессах, происходящих при адсорбции газообразных молекул поверхностью твердого адсорбента. За последние годы рядом иностранных исследователей были предприняты попытки исследования длинноволновых ИК-спектров поглощения ряда адсорбированных молекул [4—5].

Мы приведем здесь некоторые предварительные результаты исследования в области 50—330 мк (200—30 см^{-1}) спектров поглощения веществ (воды, ацетона, этилового спирта, диэтилового эфира, пиридина), адсорбированных из газовой фазы на аэросиле ($s = 175 \text{ м}^2/\text{г}$). Порошок аэросила прессовался под давлением 15 $\text{кг}/\text{см}^2$ в диски плотностью 15 $\text{мг}/\text{см}^2$. Была использована переносная кювета из плавленого кварца с окнами из кристаллического кварца толщиной 1 мм , образец тренировался при температуре 200° С и давлении 10⁻⁴ мм рт. ст. в течение ~ 5 час.

Пропускание тренированного таким образом образца составляло 30—40% во всей рабочей области спектра. Однако, если тренировка образца осуществлялась при 400° С, то пропускание образца существенно возрастало и доходило до 50—60%. Подобное просветление может быть объяснено удалением связанных гидроксильных групп [6], имеющих в исследуемой области спектра значительное поглощение.

Уменьшение поглощения (просветление образца) в области 200—80 см^{-1} наблюдается также при адсорбции на аэросиле всех исследованных веществ, кроме воды. Подобный же эффект был отмечен в работах [3—5] и объяснен разрывом части водородных связей между поверхностными ОН-группами адсорбента при адсорбции. Наши данные подтверждают этот вывод и показывают, что колебания адсорбент — адсорбат имеют, вероятно, еще меньшую частоту.

Для всех исследованных нами веществ, кроме воды, мы не обнаружили полос, которые могли бы быть связаны с собственными колебаниями адсорбент — адсорбат. Колебаниям молекул адсорбированной воды отвечает широкая полоса поглощения, наблюдаемая нами, как и в работе [4], в области 200—80 см^{-1} с центром у 160 см^{-1} .

Как показано в работе [7], силу водородной связи достаточно точно можно определить, зная смещение частот основных валентных колебаний ОН-групп при образовании водородной связи. Оценки, проведенные по этому методу, показывают, что сила водородной связи адсорбент — адсорбат при адсорбции на аэросиле воды, ацетона, метилового спирта составляет ~ 1·10⁴ $\text{дин}/\text{см}$, а при адсорбции этилового эфира — ~ 1,4·10⁴ $\text{дин}/\text{см}$. Соответственно этому, принимая массу адсорбента бесконечно большой, мы получим, что частоты собственных валентных колебаний адсорбированных молекул должны быть приблизительно равны 50 см^{-1} в случае ацетона и этилового эфира и 70 см^{-1} для метилового спирта.

Сопоставление такого расчета с опытом может быть полезно для уточнения характера взаимодействия при адсорбции. Так, например, если бы молекула адсорбированной воды взаимодействовала только с одной поверхностной ОН-группой (адсорбция с помощью одной водородной связи), то частота колебаний молекул адсорбированной воды относительно адсорбента должна была бы лежать в области около 100 см^{-1} . Смещение этой полосы в более высокочастотную область прямо указывает на более сложный характер взаимодействия при адсорбции воды. Дальнейшее смещение и усложнение этой полосы может происходить за счет взаимодействий в полимерных цепочках при капиллярной конденсации молекул воды на аэросиле.

Недостатком этого метода исследования адсорбции является то, что полосы колебаний адсорбент — адсорбат очень размыты.

Л и т е р а т у р а

1. D. J. C. Yates. J. Chem. Phys., **40**, 1157 (1964).
2. Kozo Hirota, Y. Hakai. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., **80**, 700 (1959).
3. V. Lorenzelli, F. Gesmundo. Ann. Chimica, **55**, 628 (1965).
4. F. Gesmundo, G. Randi. Atti. Accad. naz. Lincei, Rend. Classe Sci. fis. mat. nat., **39**, 494 (1965).
5. A. Bertolluzza, G. Bonino, G. Fabbri, V. Lorenzelli. J. chim. phys., **63**, 395 (1966).
6. А. В. Киселев, В. И. Лыгин. Усп. химии, **31**, 251 (1962).
7. А. Е. Станевич. Оптика и спектроскопия, **16**, 998 (1964).

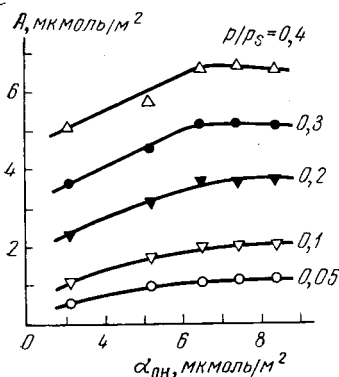
Г. И. Розенберг, Л. И. Кузнецов - Фетисов (Казанский химико-технологический институт им. С. М. Кирова). В ранних исследованиях адсорбции двуокиси азота ($2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$) на силикагеле [1, 2] было обнаружено заметное снижение адсорбционной способности прокаленных при высокой температуре образцов по сравнению со слабо прокаленными. Для выяснения причины снижения адсорбционной способности в настоящей работе изучена адсорбция двуокиси азота на силикагеле КСК-2, предварительно тщательно промытом 20%-ной азотной кислотой, с дегидроксилированной в различной степени поверхностью. Дегидроксилирование осуществлялось 5-часовым прогревом с откачкой до $1 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. Поверхность дегидроксилированных образцов определялась по БЭТ из низкотемпературной адсорбции аргона.

Число силанольных групп на единице поверхности находилось по потере в весе дегидроксилированного образца при его дальнейшем нагревании при 1200°C до постоянного веса; поправка на содержание внутриглобулярной воды вводилась по данным [3, 4]. Содержание сохраняющейся на поверхности молекулярной воды определялось титрованием образцов реактивом Ван-дер-Мейлена [5]. Адсорбция двуокиси азота изучалась при 0, 15 и 30°C .

Дегидроксилирование адсорбента в температурном интервале $300-500^\circ\text{C}$, сопровождающееся удалением всей молекулярной воды и примерно 30% гидроксильных групп с поверхности, по существу не изменяет адсорбционных свойств (см. рисунок); при дальнейшем же дегидроксилировании адсорбционная способность уменьшается, изменяясь пропорционально числу гидроксильных групп, оставшихся на поверхности.

Наблюдаемое явление может быть истолковано, исходя из представлений о различии свойств свободных и связанных гидроксильных групп [6]. Молекулы двуокиси и четырехокиси азота имеют в своем составе π -связи, а также неподеленные электронные пары у атомов кислорода. Такие молекулы способны вступать в донорно-акцепторное взаимодействие с частично протонизированным водородом свободных гидроксильных групп поверхности. В то же время близко расположенные друг к другу связанные гидроксильные группы взаимно возмущены водородной связью и поэтому являются в энергетическом отношении менее активными адсорбционными центрами. Излом кривых на рисунке примерно соответствует температурной области, в которой с поверхности удалены практически все связанные гидроксилы, а свободные гидроксильные группы еще почти не затронуты. Аналогичные явления наблюдались также в [7].

Таким образом, адсорбция двуокиси азота на силикагеле обуславливается не только дисперсионным взаимодействием, но также более специфическим — типа водородной связи. С этой точки зрения поверхность силикагеля должна рассматриваться по отношению к двуокиси азота как энергетически неоднородная, состоящая из более активных центров, сорбирующих за счет сил как специфической, так и неспецифической природы (свободные гидроксильные группы), и менее активных, сорбирующих только за счет



Зависимость величины адсорбции двуокиси азота на силикагеле КСК-2 при 0° С от концентрации гидроксильных групп на поверхности

сил неспецифического взаимодействия (все остальные участки поверхности). Так как более активные центры занимаются в первую очередь, то дегидроксилирование силикагеля в большей степени должно сказываться на адсорбции при малых давлениях адсорбата, что подтверждается приведенными результатами.

Л и т е р а т у р а

1. R. C. Ray. J. Phys. Chem., 29, 74 (1925).
2. E. Briner, B. S. Squaitamatti. Helv. Chim. Acta, 24, 421 (1941).
3. Л. Т. Журавлев., А. В. Киселев. Коллоидн. ж., 24, 22 (1962).
4. Л. Т. Журавлев, А. В. Киселев, В. П. Найдина, А. Л. Поляков. Ж. физ. химии, 37, 2258 (1963).
5. J. H. Vander Meulen. Brit. Pat., N 728 947 (1955); Chem. Abstr. 13028c (1955).
6. А. В. Киселев, В. И. Лыгин. Коллоидн. ж., 21, 581 (1959); 22, 403 (1960).
7. В. Я. Давыдов, А. В. Киселев, В. И. Лыгин. Коллоидн. ж., 25, 152 (1963).

В. Н. Филлимонов (Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова). Как было показано А. Н. Терениным с сотрудниками, а позже рядом других авторов, адсорбция самых различных по своему электронному строению молекул вызывает смещение и расширение полосы поглощения поверхностных гидроксильных групп двуокиси кремния. Единственным известным исключением является вода, что заставляет предположить наличие для нее центров адсорбции, отличных от изолированных силанольных групп. А. Н. Сидоров считает, что вода адсорбируется на так называемых центрах второго рода, предположительно атомах кремния или кислорода. По мнению С. П. Жданова, вода адсорбируется на гидроксильных группах, связанных между собой водородной связью. Можно также предположить, что молекула воды образует при адсорбции две водородные связи с атомами кислорода поверхности, что оказывается энергетически более выгодным, чем образование одной водородной связи между изолированной силанольной группой и атомом кислорода молекулы воды.

Г. А. Галкин и Л. А. Игнатъева привели новые спектроскопические данные относительно адсорбции воды на двуокиси кремния. По данным Г. А. Галкина, отсутствие возмущения гидроксильной полосы связано с десорбцией молекул воды с ОН-групп в результате повышения температуры образца при регистрации ИК-спектра. Нам кажется, однако, что в этом случае остается необъясненным вопрос, почему другие молекулы, менее прочно связанные с поверхностью, в аналогичных условиях вызыва-

ют уменьшение полосы свободных ОН-групп. Если это связано с различием в температурах разогревания образца, то интересно было бы подтвердить это прямыми опытами.

Л. А. Игнатевой при низких относительных давлениях паров воды были обнаружены полосы поглощения, которые могут быть приписаны молекулам воды, связанным с атомами кремния поверхности координационной связью. В этих опытах, по нашему мнению, было бы чрезвычайно важно оценить долю атомов кремния поверхности, способных к образованию такой связи, т. е. выяснить, возможна ли координационная связь молекул воды со всеми поверхностными атомами кремния или лишь с отдельными, особым образом расположенными атомами. Известно, что для соединений кремния не характерно образование координационных связей, и, как правило, на двуокиси кремния не наблюдается появления координационно связанных молекул при адсорбции таких типичных льюисовых оснований, как, например, алифатические амины, пиридин и др.

На окислах алюминия, титана, цинка, хрома и других металлов, как показывает ИК-спектроскопия, атомы металла могут образовывать координационную связь с адсорбированными молекулами.

Относительно типов адсорбции и используемой здесь терминологии. По существу каждому типу связи молекул с поверхностью (водородной, координационной, ковалентной и т. д.) соответствует свой тип адсорбции, и деление ее на физическую и химическую или на специфическую и неспецифическую, несомненно, условно.

А. В. Киселев (Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет; Институт физической химии АН СССР, Москва). Начатые А. Н. Терениным в 1940 г. спектроскопические исследования химии поверхности и адсорбции ведутся во многих лабораториях. Получаемая информация особо важна в случае специфической молекулярной адсорбции, для которой теория еще недостаточно разработана. Необходимо сопоставление информации о составе и состоянии поверхности (изотопный обмен, спектры, электрофизические методы), об энергии адсорбции и вкладах в нее специфических взаимодействий и об изменениях в спектрах поверхностных соединений и адсорбированных молекул. Имеется постепенный переход от слабых специфических взаимодействий, вызывающих, однако, значительное перераспределение электронной плотности в молекулах и изменение их симметрии, до взаимодействий с полным переносом заряда.

Яснее стала роль водородной связи в специфических молекулярных взаимодействиях, в частности с поверхностными гидроксильными группами чистого кремнезема. Съемка спектра без разогревания образца радиацией (стр. 168) позволила впервые вычислить из спектров изотерму вовлечения во взаимодействие с водой свободных гидроксильных групп поверхности и показать, что все они образуют с молекулами воды водородные связи. Противоречия спектроскопических и термодинамических исследований были устранены усовершенствованием опытов, позволившим применить разные методы в одинаковых условиях. Это открывает возможности получения из спектроскопических данных количественной информации об адсорбционном взаимодействии. Это сделало, в частности, излишним предположение о негидроксильных центрах молекулярной адсорбции воды на гидроксильрованной поверхности чистого кремнезема [1, 2].

В опытах Л. А. Игнатевой и Г. Д. Чукина (стр. 180, 183) для осуждения о роли гидроксильных групп поверхности применялся, к сожалению, кремнезем, дегидроксильрованный в вакууме при 550° С. Давно известно, однако, что такая обработка приводит к химическому взаимодействию с водой.

Нужны дальнейшие всесторонние исследования специфической адсорбции в области малых заполнений, когда сильно сказываются примесные центры, дефекты структуры, дегидроксилирование поверхности окислов, декатионирование цеолитов и т. п. Наиболее чувствительными методами являются в настоящее время газо-хроматографический, позволивший, например, наблюдать хемосорбцию органических оснований на примесных центрах поверхности кремнезема и определить концентрацию этих центров, а среди спектроскопических — метод ЭПР. Для изучения химии поверхности весьма важно использовать параллельно чувствительные модельные каталитические реакции. Интересны также метод люминесцирующего зонда (стр. 172), переход молекулярной адсорбции спиртов на кремнеземе в химическую при повышении температуры и СТС сигнала ЭПР хемосорбированных спиртов (стр. 229). Комплексное использование всех этих методов необходимо, в частности, при изучении акцепторных центров поверхности алюмосиликатных катализаторов и декатионированных цеолитов.

В наших работах, цитированных Л. Г. Барановой и др. (стр. 170), физическая адсорбция исследованных молекул наблюдалась только на Na-цеолите. На других же формах катионированных цеолитов, например на CaX, наблюдалось (как и на декатионированных цеолитах) при адсорбции многих органических оснований сильное взаимодействие с переносом заряда (см. стр. 199).

При исследовании влияния на адсорбцию химических изменений поверхности ее геометрическая структура не должна изменяться. Удельная поверхность аэросилогелей (стр. 178) не уменьшилась при нагревании в вакууме до 1000° С. Это затрудняет рекомбинацию активных мест дегидроксилированной поверхности и приводит к высокой химической активности, которая, однако, резко снижается при хемосорбции воды. Применение молекул групп A и B близкой геометрической структуры (циклопентана и тетрагидрофурана) позволило на одном и том же образце только в результате глубокого дегидроксилирования поверхности определить теплоты неспецифической, специфической молекулярной (водородная связь) и химической адсорбции. Приведенные А. В. Иогансеном (стр. 71) результаты показывают, что вопреки утверждению В. Ф. Киселева выделение из общей энергии взаимодействия вклада специфических взаимодействий (водородной связи) возможно.

Старое разделение адсорбентов и молекул на неполярные и полярные не отражает различий в локальном распределении заряда на периферии. Неполярные молекулы с π -связями адсорбируются специфически качественно так же, как и полярные со свободными электронными парами. Характер и расположение полярных функциональных групп, положительных и отрицательных ионов на поверхности полярных адсорбентов по-разному влияет на молекулярную адсорбцию: специфические адсорбенты второго типа сильно и специфически адсорбируют (кроме полярных молекул групп B и D) неполярные молекулы непредельных и ароматических углеводородов, а специфические адсорбенты третьего типа специфически не адсорбируют ароматические углеводороды, но сильно и специфически адсорбируют молекулы групп D (см. стр. 463). Для систематизации этих фактов полезна предложенная мною классификация. Она успешно используется в работах Баррера, Эверетта, Бельянского (см. ссылки [6—8] в нашей статье на стр. 148), в докладе И. Е. Неймарка (стр. 151) и др.

Одним из надежных путей к устранению противоречий и к получению новой, более общей информации является обмен стандартными образцами для проведения коллективных исследований в разных лабораториях при строго идентичных условиях. Графитированные термические сажи, аэросилы с невысокой поверхностью, аэросилогели и кристаллы цеолитов, а также некоторые модифицированные адсорбенты и пористые полимеры уже теперь можно использовать в качестве международных эталонных адсорбентов.

Л и т е р а т у р а

1. Г. А. Галкин, А. В. Киселев, В. И. Лыгин. Ж. физ. химии, 43, 1992 (1969).
2. А. В. Киселев, Б. В. Кузнецов, Ю. С. Никитин. Кинетика и катализ, 11, 502 (1970).

И. Е. Неймарк (Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского АН УССР, Киев). Многочисленные данные, приведенные в дискуссии, однозначно указывают, что помимо дисперсионного взаимодействия с атомами, образующими стенки решетки цеолита, молекулы адсорбата с асимметричным распределением электронной плотности испытывают специфическое взаимодействие с катионами цеолитов. Адсорбционные свойства цеолитов в значительной степени зависят от природы и размеров компенсирующих катионов и их положения в кристалле. Сосредоточение положительного заряда в компенсирующих катионах и рассредоточение отрицательного заряда внутри комплексных анионов определяет локальное распределение заряда на поверхности больших полостей цеолитов, доступных для адсорбированных молекул. Чем меньше радиус катиона, тем лучше происходит адсорбция полярных молекул и молекул с π -связями. Следовательно, различие в распределении электронной плотности молекул адсорбата определяет природу их взаимодействия с цеолитом, отражается на энергии этого взаимодействия, на состоянии как решетки цеолита, так и адсорбированных молекул.

Обнаружена корреляция между адсорбционной емкостью цеолитов по парам воды и энергией гидратации соответствующих катионов. По адсорбируемости аммиака порядок расположения катионных форм цеолитов соответствует ряду прочности соответствующих аммиакатов. В случае цеолитов с катионами переходных металлов, обладающих сильными акцепторными свойствами, возникает донорно-акцепторное взаимодействие ароматических углеводов с такими ионами и т. д. Насыщенные углеводороды и благородные газы адсорбируются на цеолитах неспецифически. Теплота неспецифической адсорбции растет с увеличением радиуса катиона, компенсирующего заряд решетки.

Для понимания механизма адсорбции большое значение имеет изучение влияния химии поверхности адсорбента на адсорбцию молекул разного электронного строения. К сожалению, в основном уделяется внимание роли гидроксильных групп кремнезема в явлениях адсорбции. Механизму же адсорбции на модифицированных кремнеземах посвящено мало работ. Между тем изучение адсорбции на кремнеземах, к поверхности которых привиты определенные функциональные группы, позволяет проследить за взаимодействием молекул различной электронной структуры только с данными атомами или функциональными группами, расположенными на поверхности адсорбента. Органозамещенные кремнеземы с фиксированными функциональными группами, которые придают поверхности определенную специфичность и концентрацию которых можно менять в известных пределах, представляют собой весьма удобные модели для изучения межмолекулярных взаимодействий. Химическим модифицированием можно создавать на поверхности адсорбента новые адсорбционные центры.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ФИЗИЧЕСКИ АДсорБИРОВАННОГО ВЕЩЕСТВА МАГНИТНЫМИ МЕТОДАМИ

Г. В. ЦИЦИШВИЛИ

*Институт физической и органической химии
им. П. Г. Меликишвили АН Грузинской ССР, Тбилиси*

Изучение свойств адсорбированного⁷ вещества современными экспериментальными методами позволяет получить важные сведения, характеризующие сорбционный процесс, свойства поверхности твердых тел, межмолекулярные взаимодействия, тонкие особенности движения молекул в адсорбционном слое, фазовые переходы и т. п. Такие работы особенно интенсивно развивались в последние десятилетия и определили существенные достижения в понимании природы адсорбционных взаимодействий.

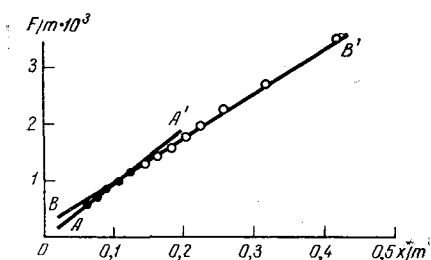
Открытие явлений электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) советским физиком Е. К. Завойским в 1944 г. и ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в 1946 г. группами американских физиков Э. М. Парселля и Ф. Блоха позволило с большим успехом исследовать магнитно-резонансными методами многие физические и химические процессы и по-новому представить проблемы строения вещества [1]. В таких исследованиях применяется также и несколько позже открытое явление ядерного квадрупольного резонанса. Сорбционные явления изучаются по магнитной восприимчивости и по спектрам магнитного резонанса адсорбционных систем. В настоящей статье сделан обзор результатов, полученных при исследовании свойств физически адсорбированного вещества.

МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ

В результате адсорбционного взаимодействия исходная магнитная восприимчивость системы адсорбат — адсорбент может претерпевать как сравнительно небольшое, так и существенное изменение. В первом случае мы имеем дело с физической адсорбцией, а во втором — с хемосорбционными явлениями. Во время физической адсорбции происходит сравнительно незначительная деформация электронных оболочек частиц адсорбата и адсорбента, а при хемосорбции осуществляется перераспределение и изменение химических связей в системе. Исследование магнитной восприимчивости позволяет различать хемосорбционные явления и процессы физической адсорбции.

Большое число работ посвящено изучению магнитной восприимчивости адсорбционных и каталитических систем, в которых протекает хемосорбция [2]. Значительно меньше исследований связано с характеристикой процесса физической адсорбции на основании данных исследования магнитной восприимчивости. Очевидно, при изучении физической адсорбции в качестве адсорбента должно быть выбрано пористое или высокодисперсное вещество, которое не способно в данных условиях вступать в химическое взаимодействие с молекулами адсорбата.

Обращает на себя внимание работа [3], в которой приведены результаты изучения адсорбции паров воды и ряда органических веществ на маг-



Р и с. 1. Зависимость $F/m = f(a)$ для воды [3]

$$\chi_m = 0,813 \cdot 10^{-6}; \chi_c = 0,722 \cdot 10^{-6}$$

нитно чистом силикагеле (образец практически не содержал парамагнитных примесей). Для каждой точки изотермы исследовалась магнитная восприимчивость системы адсорбат — адсорбент. При этом было установлено, что для воды, *n*-пропилового спирта, уксусной кислоты и салицилового альдегида зависимость $F/m = f(a)$ выражается двумя пересекающимися прямыми (AA' и BB' на рис. 1). Здесь F — сила, действующая на исследуемый образец; m — масса образца; $a = x/m$ — адсорбция.

На основании полученных опытных данных рассчитаны диамагнитные восприимчивости адсорбционной системы для областей малого и среднего заполнений. При этом было принято допущение, что диамагнитные восприимчивости силикагеля и оставшегося на его поверхности гидроксильного покрова не изменяются в процессе адсорбции. В табл. 1 приведены значения диамагнитных восприимчивостей. Как видно из полученных данных, *n*-гептан не изменяет своей магнитной восприимчивости при адсорбции, а для воды и *n*-пропилового спирта наблюдается уменьшение величины χ при переходе от монослоя к полимолекулярным покрытиям. По-видимому, межмолекулярное взаимодействие, проявляющееся более интенсивно в полислоях, приводит к снижению восприимчивости. Следует отметить практически полное совпадение величин адсорбции, соответствующих мономолекулярному заполнению и точке пересечения прямых $F/m = f(a)$. В какой-то мере эта интерпретация находится в согласии с данными по температурной зависимости диамагнитной восприимчивости воды. Известно, что эта величина несколько увеличивается с ростом температуры [4].

Таблица 1

Диамагнитные восприимчивости системы адсорбент — адсорбат

Адсорбат	$-\chi_m \cdot 10^6$ (малое заполнение)	$-\chi_c \cdot 10^6$ (среднее заполнение)	$-\chi \cdot 10^6$ (жидкость)
Вода	0,813	0,722	0,722
<i>n</i> -Пропиловый спирт	0,897	0,752	0,752
Уксусная кислота	0,435	0,528	0,529
Салициловый альдегид	0,553	0,663	0,539
<i>n</i> -Гептан	—	0,850	0,851

Для уксусной кислоты установлен рост диамагнитной восприимчивости при переходе от адсорбированного монослоя к полимолекулярному заполнению. Это, возможно, вызвано тем, что при адсорбции уксусной кислоты происходит изменение в характере ассоциации ее молекул. Поведение салицилового альдегида не нашло удовлетворительного объяснения. В работе [4] не приведены результаты исследований, подтверждающих фи-

зический характер сорбционного процесса. Для некоторых адсорбатов нельзя не учитывать возможности их модифицирующего действия на силикагель.

Довольно подробно была изучена адсорбция кислорода на силикагеле и других адсорбентах. Мы остановимся только на результатах, касающихся системы кислород — силикагель [5], где исключено химическое взаимодействие. Исследование показало, что магнитная восприимчивость существенно зависит от толщины адсорбционного слоя, причем в полимолекулярном слое осуществляется равновесие между ординарными (парамагнитными) молекулами O_2 и диамагнитными димерами $(O_2)_2$ кислорода. Вообще следует иметь в виду, что при исследовании адсорбции молекулярного кислорода на основании уменьшения парамагнетизма системы нельзя делать выводы о хемосорбционном механизме. Для суждения о механизме процесса необходимо выделить ту часть потери парамагнетизма, которая зависит от изменения равновесия в реакции ассоциации кислорода $2O_2 \rightleftharpoons (O_2)_2$.

СПЕКТРЫ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Под ядерным магнитным резонансом понимают резонансное поглощение электромагнитных волн веществом, находящимся в постоянном магнитном поле, обусловленное магнетизмом ядер. Допустим, что система ядер, наделенных магнитными моментами, попадает в сильное постоянное магнитное поле напряженностью H_0 . В этом случае ядерные магнетики начинают вращаться (прецессировать) с ларморовской частотой вокруг направления поля. В результате действия магнитного поля ядра распределяются по энергетическим уровням, причем их число в каждом состоянии (населенность) зависит от разности энергий соседних уровней и определяется уравнением Больцмана. Больше всего частиц собирается на самом нижнем энергетическом уровне.

Если на такую систему ядер будет действовать переменное магнитное поле ($H_1 \ll H_0$), вращающееся в плоскости, перпендикулярной к направлению постоянного магнитного поля, то начнут осуществляться энергетические переходы. Так как на нижних уровнях энергии населенность больше, чем на верхних, то ядерная система способна поглощать электромагнитную энергию. Величина этой энергии достигнет максимума при резонансе, т. е. равенстве кванта (соответствующего резонансной частоте) разности энергий соседних энергетических уровней.

При поглощении энергии нарушается термическое равновесие, существующее между ядерной системой и ее окружением («решеткой»). Энергия ядерной системы, имеющей более высокую «температуру», чем «решетка», уменьшается и наступает состояние теплового равновесия. Этот процесс называется термической релаксацией и характеризуется временем спин-решеточной релаксации T_1 . За время T_1 сверхравновесное число частиц на верхнем энергетическом уровне убывает до величины, соответствующей тепловому равновесию. Величину T_1 также называют временем продольной релаксации, так как оно характеризует скорость, с которой намагниченность системы ядерных спинов M_z приближается к своему установившемуся значению.

На величину T_1 влияет как внутри-, так и межмолекулярное взаимодействие. Для гомогенной системы обратная величина межмолекулярной части T_1 прямо пропорциональна вязкости среды и числу частиц в единице объема и обратно пропорциональна абсолютной температуре. Наличие парамагнитных примесей уменьшает время спин-решеточной релаксации, причем это уменьшение пропорционально квадрату магнитного момента парамагнитной частицы. Значение времени спин-решеточной релаксации

колеблется от 10^{-4} до 10^4 сек. Оно больше для твердых тел, чем для жидкостей и газов.

Для характеристики релаксационного процесса следует также иметь в виду так называемую спин-спиновую релаксацию, описывающую процесс установления равновесия в самой системе ядерных спинов. Из теории ЯМР известно, что ядра, прецессирующие вокруг направления постоянного магнитного поля, под действием вращающегося поля H_1 движутся в фазе с этим полем. При наличии поля H_1 прецессия ядер, из-за неоднородности магнитного поля в образце, выходит из фазы за время спин-спиновой релаксации T_2 . Этот интервал времени (также называемый временем поперечной релаксации) тем меньше, чем больше разброс магнитного поля ($H_{\text{лок}}$) и магнитогирическое отношение (γ):

$$T_2 \approx (\gamma H_{\text{лок}})^{-1}.$$

Величина $H_{\text{лок}}$ является результатом дипольного магнитного взаимодействия между ядрами. Вследствие этой причины постоянное магнитное поле немного меняется при переходе от одного ядра к другому. Зависимость величины поглощенной энергии I от частоты ω описывается кривой поглощения $I = I(\omega)$. При фиксированной частоте и изменяющейся величине постоянного магнитного поля эта кривая выражается уравнением $I = I(H_0)$. Во многих случаях экспериментальные результаты приводятся в виде $dI/dH = f(H)$.

Кривая поглощения (сигнал ЯМР) характеризуется формой и шириной. Форма, в частности, определяется конфигурацией и взаимодействием магнитных ядер в молекуле. Характеристики сигнала ЯМР зависят от механизма установления равновесного распределения ядерных моментов.

Релаксация ограничивает время существования ядер в данном состоянии и приводит к конечной области частот, где осуществляется резонанс. Поэтому ширина линии может быть выражена уравнением $\Delta\omega = (T_{1,2})^{-1}$ (где $T_{1,2}$ — T_1 или T_2 в зависимости от того, какой механизм релаксации является доминирующим) или уравнением $\Delta\omega = (T_1)^{-1} + (T_2)^{-1}$.

В твердых телах резонансные линии уширены вследствие взаимодействия между ядрами (диполь-дипольная и электрическая квадрупольная связи и др.) и взаимодействия ядерной системы с ее окружением. При повышении температуры интенсивность движения молекул твердого тела растет и уменьшается ширина линии за счет усреднения локальных полей. Для газов и жидкостей, где происходит довольно быстрое движение молекул, ширина линий сильно уменьшается. Вообще следует иметь в виду, что заторможенное и свободное вращение молекул и групп в молекулах, либрация, квантово-механический туннельный эффект, самодиффузия и другие формы движения способствуют сужению резонансной линии.

Исследование ЯМР позволяет получить данные по времени корреляции (τ_c). Под этой величиной понимают время, необходимое для изменения ориентации молекулы на угол, равный одному радиану, или интервал времени, требуемый для преодоления молекулой расстояния, сравнимого с ее размерами. При исследовании адсорбционных и каталитических процессов методом ЯМР получена важная информация об их природе и свойствах вещества в адсорбированном состоянии [2, 6, 7]. Ниже рассмотрены результаты изучения свойств адсорбированного вещества.

Влияние поверхности на время релаксации

Первые работы по применению метода ЯМР к исследованию каталитических и адсорбционных систем были проведены П. Селвудом и его сотрудниками. В частности, П. Селвуд, используя эффект действия парамагнит-

ной или ферромагнитной поверхности твердых тел на время ядерной релаксации, сделал попытку изучения доступности (активности) катализаторов пара- или ферромагнитной природы [8].

Катализатор наносили на магнитно-индифферентный носитель, содержащий воду, и изучали время релаксации протонов воды. Затем готовили водный раствор соли (содержащий катионы, входящие в состав катализатора) с такой ее концентрацией, чтобы время релаксации протонов характеризовалось той же самой величиной, как система носитель — катализатор — вода. На основании этих данных определяли активность катализатора. При этом было принято упрощающее допущение, что эффективность действия иона на поверхности отличается от его эффективности в гомогенной среде только на коэффициент экранирования, а релаксационный процесс не изменяется.

Селвуд [2] отметил, что «главное преимущество метода ядерного резонанса по сравнению с методом прямого определения восприимчивости состоит в том, что первым измеряется парамагнетизм поверхности, а последним — значение парамагнетизма всей массы вещества». Позже были получены новые данные, касающиеся действия парамагнитной поверхности на релаксационные свойства находящейся на ней жидкости.

Так, исследованием методом спинового эха гетерогенной парамагнитной системы, состоящей из железо-молибденового катализатора и жидкого *n*-гексана, показано, что протоны характеризуются не одним временем спин-спиновой релаксации, а непрерывным набором времен [9]. Об этом положении свидетельствует отклонение кривой $\ln A = f(t)$ от линейной зависимости (рис. 2). В этом уравнении A — амплитуда эха при измерении спин-спиновой времени релаксации, t — интервал времени между 90- и 180-градусными импульсами. Такой же характер зависимости $\ln A = f(t)$ наблюдался и при измерении времени спин-решеточной релаксации T_1 . Аналогичные явления были замечены ранее при изучении релаксации ядер твердых тел, содержащих парамагнитные примеси [10].

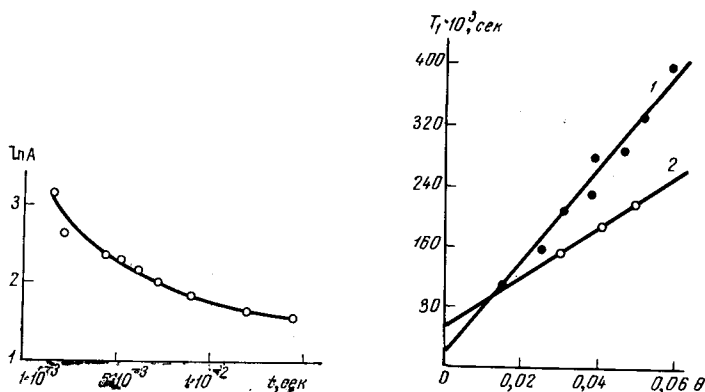
Полученные результаты показывают, что в гетерогенной парамагнитной системе нет какого-либо одного определенного времени релаксации, а в зависимости от расстояния до парамагнитной поверхности различные слои жидкости имеют разные времена релаксации.

Экспериментально установлено [7], что при достаточной толщине жидкого слоя на поверхности твердого тела спектр ЯМР состоит из двух компонентов — широкой линии от слоев жидкости, ближайших к поверхности, и узкой для удаленных слоев.

Теоретический анализ [9] явления привел к уравнению, из которого следует, что время релаксации в жидкости, покрывающей парамагнитную твердую фазу, будет удлиняться с увеличением толщины ее слоев.

Ряд работ посвящен изучению действия диамагнитной поверхности на ядерно-релаксационные явления. Методом спинового эха были изучены времена спин-решеточной релаксации (T_1) воды, спиртов и *n*-гексана, адсорбированных на образцах $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и на алюмосиликатном катализаторе [11]. Значения T_1 (в сек) для изученных протонконтактирующих индивидуальных жидкостей составляют для воды $2,5 \pm 0,15$, для абсолютного метилового спирта $2,46 \pm 0,5$, для абсолютного этилового спирта $1,80 \pm 0,10$, для *n*-гексана $2,4 \pm 0,1$.

Как показало исследование, при адсорбции паров воды (рис. 3), этилового спирта и *n*-гексана на образцах $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (без парамагнитных примесей) наблюдается линейное увеличение T_1 с ростом заполнения: $T_1 = T_{1(0)} + \beta N$, где N — количество молей протонсодержащего вещества, адсорбированного на $0,040 \text{ г } \text{Al}_2\text{O}_3$. Параметры этого уравнения $T_{1(0)}$ и β для воды и метанола соответственно равны $0,016 \text{ сек}$, 110 сек/моль и $0,038 \text{ сек}$, 209 сек/моль . Аналогичная закономерность изменения T_1 от заполнения была установлена при действии поверхностей катализатора крекинга



Р и с. 2. Зависимость $\ln A$ от интервала времени t между 90- и 180-градусными импульсами [9]

Р и с. 3. Зависимость времени протонной релаксации от количества воды, адсорбированной на 0,040 г окиси алюминия [11]

1 — $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 2 — Al_2O_3 , тип В

и других твердых тел. Полученные данные позволяют прийти к выводу о том, что твердые диамагнитные тела с развитой поверхностью способны уменьшать время спин-решеточной релаксации, причем действие поверхности симбатно ее величине.

Известно, что время спин-решеточной релаксации зависит от внутри- и межмолекулярного взаимодействия между магнитными ядрами (в нашем случае — между протонами), вязкости среды и числа молекул в единице объема. Однако для вещества в адсорбированном состоянии следует также иметь в виду действие небольшого количества парамагнитных примесей на поверхности (которые не определяются при обычных измерениях) и взаимодействие молекул адсорбата с поверхностью. При взаимодействии протонсодержащих молекул возможна сорбция протонов на вакансиях и, наконец, обмен с протонами, находящимися в составе твердого тела. Такой эффект особенно должен проявляться для твердых пористых и дисперсных тел.

Сделана интересная попытка исследования влияния диамагнитной поверхности на ядерную квадрупольную релаксацию [12]. С этой целью был изучен магнитный резонанс ядер Na^{23} и Br^{81} . Концентрированный водный раствор NaBr наносили на силикагель и исследовали ширину линий. Опыты показали, что ширина линии для ядер натрия остается прежней (0,6 гс), а для ядер брома она увеличивается в 1,5 раза. На основании полученных данных сделано заключение о том, что вблизи поверхности бывает только ион брома.

Характеристика движения молекул

В ряде работ приведены интересные данные, касающиеся движения молекул в адсорбированном состоянии.

Исследована ширина линии (расстояние между пиками первой производной сигнала) для воды и метана, адсорбированных на анатазе [13]. В случае воды при заполнении адсорбционного пространства $\theta = 0,1$ ширина равна 1,1 гс; для сравнения укажем, что ширина линии для льда равна 16 гс (при -40°C), а для жидкой воды 10^{-4} гс. С ростом заполнения при $\theta = 2$, замечено сужение линии до 0,5 гс. На основании полученных

данных сделано заключение о коротком времени релаксации для процесса либрации молекул воды.

При мономолекулярном покрытии метана ($86,5^\circ \text{K}$) ширина линии оказалась равной $0,3 \text{ гс}$, что свидетельствует о сравнительно коротком времени релаксации для процессов перемещения и вращения молекул на поверхности. Этот вывод находится в хорошем согласии с результатами изучения термодинамических свойств адсорбированного метана [14], при котором была установлена его подвижность на поверхности двуокиси титана.

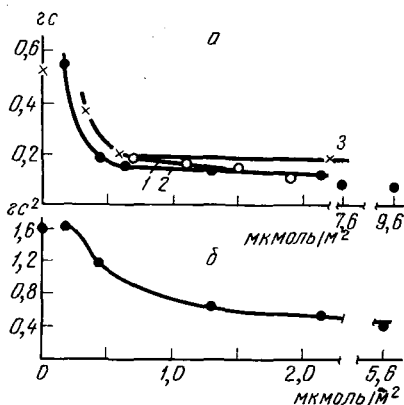
Исследование спектров ЯМР воды, адсорбированной на рутиле [15], показало, что при мономолекулярном покрытии и низкой температуре (77°K) наблюдается резонансная линия шириной 10 гс . На этом основании высказано мнение, что даже при 77°K между молекулами воды и поверхностью сорбента развивается интенсивное взаимодействие, приводящее к образованию структуры типа льда.

Метод ядерного (протонного) магнитного резонанса был также применен для изучения зависимости спектров жидкого метана и метана, адсорбированного на двуокиси титана, от температуры [16]. В этой работе показано, что для жидкого метана ширина линии первой производной (ΔH) мало изменяется с температурой даже при переходе λ -точки. ΔH для $\theta < 1$ уменьшается с ростом температуры. При $\theta = 3,9$ линия поглощения может быть разделена на широкую и узкую компоненты, причем первая характеризуется большей интенсивностью и, по мнению авторов [16], соответствует «жидкому» метану. Узкая компонента, по-видимому, обусловлена поверхностной диффузией молекул. Интересно отметить, что ΔH и $\Delta H = f(T)$ для жидкого и адсорбированного метана ($\theta = 3,9$) очень близки. Это свидетельствует о том, что при адсорбции метана, равной примерно четырем статистическим слоям, его свойства схожи со свойствами жидкого метана.

Методом спинового эха детально изучался процесс адсорбции паров воды на силикагеле [17]. Исследованием зависимости времени спин-решеточной и спин-спиновой релаксации от заполнения и температуры было показано, что адсорбционная система силикагель — вода при низких заполнениях ($\theta \approx 0,05$) по отношению ядерно-релаксационных явлений ведет себя, как* однофазная. При увеличении заполнения проявляется существование двух состояний адсорбированного вещества, между которыми осуществляется протонный обмен. Энергия активации протонного обмена для статистического слоя $s\theta = 3/4$ колеблется в пределах $3,1 - 5,2 \text{ ккал/моль}$. Среднее время пребывания протонов в данном состоянии выражается в миллисекундах.

Представляет интерес работа [18], в которой результаты изучения процесса адсорбции паров воды на силикагеле методом ЯМР сопоставлялись с измерениями теплот адсорбции и другими данными. В этом исследовании использованы однороднокрупнопористые силикагели (полученные гидролизом четыреххлористого кремния) и очищенный образец технического силикагеля. Основное внимание обращалось на область малых заполнений. Экспериментальные данные, касающиеся ширины линии и второго момента сигналов ЯМР, приведены на рис. 4.

На основании изучения резонансных сигналов от крупнопористого силикагеля, откачанного при 200°C , и расчетов второго момента по Ван-Флеку показано, что сигналы ЯМР обусловлены протонами гидроксильных групп, неравномерно расположенных на поверхности. Средняя площадь поверхности, приходящаяся на одну гидроксильную группу, 22 \AA^2 . При исследовании времени спин-решеточной релаксации (T_1) для адсорбированной воды установлена ее существенная зависимость от степени чистоты силикагеля. Так, для технического силикагеля $T_1 = 0,6 \text{ сек}$, что приближается к значению T_1 для жидкой воды ($\sim 3 \text{ сек}$), не очищенной от кислорода. Для очищенного силикагеля $T_1 = 6 \cdot 10^{-2} \text{ сек}$. Найдено, что с ростом



Р и с. 4. Зависимость ширины линии (а) и второго момента (б) сигналов ЯМР от концентрации силанольных групп и адсорбированной воды на силикагелях КСК-3 (1), К-4 (2) и К-2 (3) [18]

количества адсорбированной воды происходит уменьшение как ширины линий, так и второго момента. Наиболее значительное изменение наблюдалось в области адсорбции $\alpha < 1$ мкмоль/м^2 . Аналогично изменяются с заполнением теплоты, работа и энтропия адсорбции.

В интервале адсорбции $0,17 < \alpha < 1$ мкмоль/м^2 амплитуда максимума производной растет приблизительно пропорционально величине адсорбции. Одновременно происходит сужение сигнала и уменьшение второго момента, свидетельствующее о появлении кроме прочно связанных молекул воды и более подвижных молекул. Последние, по-видимому, могут обмениваться с молекулами паровой фазы. При дальнейшем росте адсорбции (выше 1 мкмоль/м^2) ширина линии убывает и изменяется симбатно со свободной энергией адсорбции. При этом увеличивается подвижность молекул воды, причем она значительно выше подвижности молекул воды в кристаллах льда (ширина линии 7,5 гс при 0°C), но ниже подвижности молекул жидкой воды (ширина линии, определяющаяся неоднородностью магнитного поля, $< 0,05$ гс). Нагревание силикагеля до 50°C почти полностью удаляет «подвижную» воду, а на поверхности образца, эвакуированного при 200°C , отсутствуют молекулы воды.

Привлекает внимание результат исследования мезитилена (1,3,5-триметилбензола), адсорбированного на силикагеле [19], методом ЯМР. Спектр ядерного протонного резонанса жидкого мезитилена характеризуется двумя резкими максимумами. При переходе к твердому мезитилену линии спектра настолько расширяются, что их не удастся наблюдать. Спектр адсорбированного мезитилена при $\theta = 2$ характеризуется двумя резкими максимумами. С ростом числа адсорбированных слоев наблюдается расширение линий, но не изменяется относительное положение их максимумов. Однако было замечено изменение интегральной интенсивности протонных сигналов CH_3 - и CH -групп. В жидкости это соотношение равно 3 : 1, а в адсорбированном состоянии — 4,5. Такое явление, по-видимому, обусловлено более частыми магнитными дипольными переходами протонов в адсорбированных CH_3 -группах по сравнению с протонными переходами для CH -групп. Во время изучения адсорбции пиридина на том же образце силикагеля было установлено, что при $\theta = 2$ также наблюдается резонансная линия с двумя максимумами в области, близкой к спектру жидкого пиридина.

В работе [20] приведены результаты исследования времен спин-решеточной (T_1) и спин-спиновой (T_2) релаксации протонов молекул воды и углеводородов (октан и декан), адсорбированных на образцах промышленных силикагелей и опаловых пород. Установлено, что времена релаксации существенно зависят от полярности вещества. Значительное уменьшение этих величин для воды, по-видимому, объясняется дополнительным, по срав-

нению с углеводородами, электростатическим взаимодействием дипольных молекул с адсорбционными центрами. Показано также, что величины T_1 и T_2 возрастают с увеличением диаметра пор. Возможная причина этого явления заключается в том, что при росте диаметра пор влияние подложки (поверхности адсорбента) уменьшается, и движение молекул в сорбированной жидкости становится более свободным.

Много работ посвящено применению метода ЯМР для исследования свойств веществ, адсорбированных на цеолитах [21—29]. Получены важные сведения о положении протонов молекул воды в кристаллической структуре, о характере связи этих молекул с решеткой цеолита и особенностях их подвижности.

В исследованиях [30, 31] изучался характер связи молекул воды с поверхностью адсорбента (силикагель, цеолит NaX), расположение молекул в порах и фазовые переходы. Спектры снимались при температуре 90—270° К. Было установлено, что силикагель отличается от цеолита прежде всего наличием развитого гидроксильного покрова. Обезвоженный цеолит дает слабый сигнал протонного резонанса, а силикагель — довольно интенсивный сигнал. Ширина этого сигнала не зависит от температуры и определяется существованием ОН-групп и геометрией их расположения на поверхности силикагеля. На основании анализа формы линии сделан вывод о том, что она состоит из трех гауссовых компонент. Расчеты вторых моментов и сравнение с данными эксперимента привели к заключению о существовании на поверхности силикагеля трех типов силанольных участков: изолированных гидроксильных групп, изолированных парных гидроксильных групп, наконец, ОН-групп, имеющих два или большее число соседей.

Характер изменения второго момента (s) при увеличении заполнения приводит к следующему заключению о механизме адсорбции. Молекулы воды, адсорбируясь на первичных адсорбционных центрах, создают островки, которые разрастаются как в тангенциальном направлении, так и в высоту до слоев в 2—3 молекулы. После этого начинается увеличение размеров островков в тангенциальном направлении (при сохранении толщины слоя), которое приводит к полному покрытию поверхности. Качественное изменение спектра наступает при $a \approx 12,5$ ммоль/г, когда смыкаются ранее образовавшиеся адсорбированные слои в порах. Дальнейшее увеличение заполнения обуславливает рост интенсивности сигнала при небольшом увеличении второго момента.

В Na-цеолите характер заполнения существенно отличается от изложенного. Центрами адсорбции молекул воды являются катионы натрия. При малых заполнениях (до 2,72 ммоль/г) спектр ЯМР имеет вид, характерный для кристаллогидратов с изолированными жестко закрепленными молекулами воды. С увеличением величины адсорбции характер спектра меняется, и он приближается к спектру льда для данной температуры. С повышением температуры происходит изменение формы спектра, связанное с появлением узкого компонента сигнала. Природа адсорбента и количество адсорбированной воды сильно изменяют температуру, при которой исчезает широкий компонент сигнала; это явление связано с плавлением вещества в порах адсорбента. Высказано предположение, что при неполном заполнении одна часть адсорбированных молекул воды связана сильнее, а другая часть — слабее. Эти последние молекулы воды характеризуются подвижностью при низких температурах. В случае предельного заполнения адсорбционного пространства при повышении температуры происходит миграция дефектов. Этими причинами объясняется появление узкого компонента.

Исследование [32] спектров протонного магнитного резонанса нормальных октана и пентадекана, адсорбированных на дегидрированных гранулированных цеолитах NaX и CaX (табл. 2), показало, что полуширина

Таблица 2

Значения полуширины линий и второго момента для системы цеолит — *n*-алкан

Адсорбент	<i>n</i> -C ₈ H ₁₈		<i>n</i> -C ₁₅ H ₃₂	
	ΔH , э	T_2 , мсек	ΔH , э	T_2 , мсек
NaX	0,36	0,65	0,44	0,59
CaX	0,11	2,12	0,60	0,39

линии производной спектров ΔH больше, чем для соответствующих *n*-парафинов в жидком состоянии ($\sim 0,01$ э), но в то же время существенно меньше значений ΔH для твердых парафинов.

Узкому спектру ЯМР соответствует самая общая форма движения, включающая беспорядочное поступательное движение всей молекулы в целом и ее отдельных частей относительно друг друга. Не было замечено каких-либо закономерностей в изменении времени спин-спиновой релаксации парафинов, адсорбированных на цеолитах, что в этом случае, по-видимому, вызвано незначительной ролью катионов при адсорбционном взаимодействии на цеолитах.

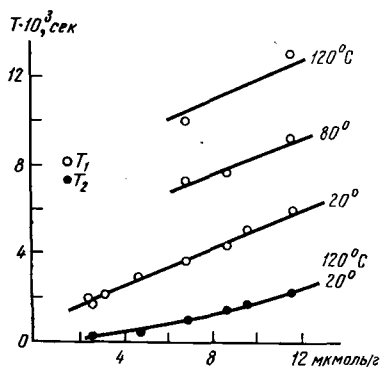
В работе [26] приведены результаты исследования методом спинного эха влияния катионов на релаксацию протонов воды, адсорбированных на Na-, Ca- и Mg-цеолитах (тип не указан), в зависимости от степени насыщения образцов парами воды. Установлено, что при 20—120° С время спин-спиновой релаксации (T_2) почти не изменяется, а с увеличением степени насыщения T_2 растет (рис. 5). На основании данных по температурной зависимости времени спин-решеточной релаксации (T_1) рассчитана величина энергии активации диффузии, которая оказалась равной 3,7 ккал/моль.

Полученные данные, характеризующие времена корреляции молекул воды [33], находятся в хорошем соответствии с временами корреляции в водных растворах для соответствующих катионов [34]. Это свидетельствует о том, что свойства молекул цеолитной воды, обуславливающие сигналы протонного магнитного резонанса, существенно зависят от их связи с катионами.

В работе [35] даны результаты изучения зависимости ширины резонансной линии от количества адсорбированного аммиака, а также влияние природы обменных катионов на процесс магнитной релаксации его протонов. В качестве адсорбентов были взяты различные дегидратированные цеолиты типа А в катионообменной форме. Ширина линии протонного резонанса увеличивается с возрастанием количества адсорбированного аммиака на цеолитах NaCuA и NaNiA. Для цеолитов NaA и NaAgA наблюдалась обратная картина. Увеличение ширины линии, естественно, может быть интерпретировано как понижение подвижности молекул аммиака.

Катионообменные формы цеолитов по характеру увеличения ширины линии могут быть расположены в ряд, аналогичный ряду прочности аммиакатов металлов, причем, как и при адсорбции паров воды [26], существует однозначная связь между шириной линии и родством аммиака к обменным катионам. При заполнении адсорбционного пространства цеолита молекулы аммиака располагаются в первую очередь у обменных катионов. Эти результаты хорошо согласуются с адсорбционными измерениями.

Методом ЯМР исследована диффузия воды, адсорбированной на синтетических фожазитах (NaX, CaX и CaY) [36]. Установлено, что коэффициенты самодиффузии воды в цеолитах значительно ниже коэффициентов для жидкой воды. На понижение протонной подвижности указывает увеличение энергии активации диффузии адсорбированных молекул воды



Р и с. 5. Зависимость времени спин-решеточной (T_1) и спин-спиновой (T_2) релаксации от величины адсорбции воды на натриевом цеолите [26]

(6,9, 6,8, 5,6 ккал/моль) по сравнению с энергией активации для жидкой воды (5,0 ккал/моль). Происходит увеличение протонной подвижности с уменьшением катионной плотности в цеолитах.

По характеру подвижности молекул воды цеолиты могут быть разделены на три группы [37].

1. Цеолиты с крупными полостями (А, Х и Y диаметром 12 Å), в которых молекулы воды при комнатной температуре обладают всеми поступательными и вращательными степенями свободы. Спектры ЯМР представляют собой узкие синглеты, напоминающие спектры капиллярно-конденсированной или гигроскопической воды.

2. Цеолиты с очень узкими порами, в которых могут размещаться только отдельные молекулы воды (семейство натролита, анальцима и другие с диаметром пор ~ 3 Å). Спектры этих цеолитов не отличаются от спектров кристаллогидратов. Молекулы воды «жестко» закреплены и получают подвижность лишь при 150° С.

3. Цеолиты, спектры которых характеризуются узкими дублетами. К таким цеолитам относятся шабазит (диаметр пор 4—5 Å), гормотом ($\sim 4,5$ Å), морденит ($\sim 6,4$ Å), десмин и гейландит. Сужение спектра может быть вызвано проявлением подвижности молекул воды (заторможенное вращение — реориентация, диффузия). В структуре этой группы цеолитов имеются неэквивалентные молекулы воды, однако в результате интенсивного обмена энергиями между этими молекулами, а также обмена местами происходит усреднение полей.

Методами ЯМР и ИК-спектроскопии исследован процесс адсорбции паров воды на мордените в водородной или другой катионной форме [38]. Принято допущение о том, что в результате взаимодействия молекул воды между собой ослабляется их взаимодействие с цеолитом. Вследствие достаточно высокой подвижности молекулы воды ведут себя одинаково. Такое представление подтверждается изучением обезвоживания цеолитов. Процесс потери воды происходит плавно, в один этап.

Для случая морденитов в водородной форме авторы [38] предполагают, что молекулы воды образуют с ионами водорода цеолитов ионы гидроксония H_3O^+ , имеющие короткое время жизни (10^{-4} сек). При комнатной температуре спектр ЯМР водородного морденита очень узкий, как в случае жидкостей.

Метод ЯМР был применен для изучения характера движения молекул бензола в адсорбированном состоянии [39]. Молекула бензола, адсорбированного на угле, предпочтительно вращается вокруг оси шестого порядка. Изучение протонного резонанса для образцов NaX с заполнением 2,72 ммоль/г, соответствующим примерно пяти молекулам воды на большую полость, показало, что при 180° К четыре молекулы закреплены, а одна перемещается из одного положения равновесия в другое [31].

На основании исследования спектра ЯМР протонов воды, адсорбированной на монтмориллоните в Са-, Li- и К- формах [40], показано, что ширина линии, характерная для ионов водорода воды, значительно меньше ширины линии поглощения для протонов льда. Этот результат не совместим с представлениями о льдоподобной модели адсорбционного слоя на монтмориллоните. Воду, адсорбированную на монтмориллоните, следует рассматривать как динамическую фазу. Постоянное нарушение и возобновление структуры воды обусловлено быстрым протонным обменом и самодиффузией молекул.

Фазовые переходы

Методом ЯМР изучались фазовые переходы. В работе [17] указывалось на существование двух состояний в адсорбированном слое, однако эти исследования, которые проводились при небольших заполнениях, не сопровождались изучением термодинамических свойств адсорбированного вещества.

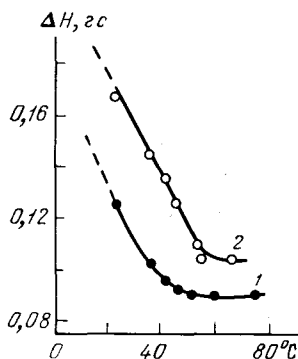
В результате исследования спектров ЯМР адсорбированной воды на силикагеле и Na-цеолите было показано, что при повышении температуры и достаточно интенсивном движении слабо связанных молекул воды и дефектов наступает «плавление» (фазовый переход) вещества в порах. Для цеолита NaX это происходит уже при 220°K , а для силикагеля температура плавления равна 266°K .

Изучены времена протонной релаксации для молекул воды и бензола [39, 41], адсорбированных на тонкопористом угле. Величина T_1 для адсорбированной воды минимальна при температуре $\sim 204^{\circ}\text{K}$, и в этой же температурной области начинается уменьшение значения T_2 . На основании релаксационных данных сделано заключение о превращении около 180°K «жидкоподобного» состояния в «твердое», которое объяснено как замерзание капиллярной жидкости. Результаты, полученные методом ЯМР, сравнивались с данными Хигути [42] по уменьшению температуры замерзания при адсорбции.

При исследовании адсорбции паров бензола и фазовых переходов на цеолите NaX [43] удалось установить, что изостеры адсорбции состоят из двух линейных участков, соответствующих двум значениям теплот адсорбции при одном и том же заполнении. На этом основании принято допущение, что некоторые термодинамические свойства (и, в частности, энтальпия) скачкообразно изменяются. При достаточно низких температурах и больших заполнениях бензол, адсорбированный в порах цеолита, может находиться в «квазитвердом» состоянии, когда его молекулы характеризуются только колебательными и вращательными степенями свободы. При повышении температуры (при температурах изломов на изостерах) происходит размораживание трансляционных степеней свободы, и адсорбированный бензол переходит в «квазижидкое» состояние. Такое «квазиплавление» характерно для адсорбированного бензола, который из-за высокодисперсного состояния, своеобразного характера упаковки молекул в микропорах и других особенностей может по своим свойствам отличаться от свойств объемной фазы этого вещества.

Экспериментально установлено, что с увеличением степени заполнения температура перехода понижается, приближаясь к температуре плавления нормального кристаллического бензола, равной $+5,5^{\circ}\text{C}$. Теплота фазового перехода приблизительно постоянна и равна 2 ккал/моль , что составляет $0,85\lambda_{\text{пл}}$, где теплота плавления кристаллического бензола $\lambda_{\text{пл}} = 2,35\text{ ккал}$.

Рассматриваемый фазовый переход в бензоле, адсорбированном на цеолите, по-видимому, качественно отличается от фазовых переходов, которые наблюдались ранее для систем двуокись углерода — силикагель и



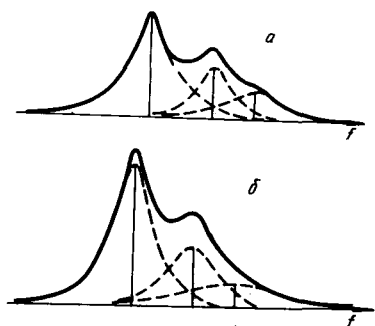
Р и с. 6. Зависимость ширины линии сигнала (ΔH) от температуры для образца I (1) и образца II (2) [43]

бензол — силикагель [44]. При значительном заполнении адсорбционного пространства бензол объемно заполняет полости цеолитов. Появление трансляционных степеней свободы можно объяснить «квазиплавлением», т. е. плавлением квазитвердого бензола. В случае силикагеля при адсорбции образуются последовательные адсорбционные слои. Появление трансляционных степеней свободы приводит не к плавлению, а к переходу от локализованного монослоя к делокализованному монослою. Теплота этого перехода много меньше теплоты плавления, и этот процесс происходит при температуре, меньшей, чем температура плавления.

В отличие от такого перехода объемный переход в микропористых адсорбентах («квазиплавление») характеризуется теплотой, близкой к теплоте плавления, и может происходить при температуре, значительно превышающей нормальную температуру плавления адсорбата. Для подтверждения правильности предположения о появлении у адсорбированных на цеолите молекул бензола при температурах, соответствующих изломам на изостерах, трансляционного движения, были изучены спектры ЯМР двух образцов цеолита, содержащих 2,85 (образец I) и 3,10 ммоль/г (образец II) адсорбированного бензола в области температур 0–80° С (именно в этой области температур были обнаружены изломы на изостерах). Результаты измерений приведены в виде зависимости ширины сигнала (ΔH) от температуры (рис. 6). С повышением температуры происходит уменьшение ширины линии, свидетельствующее об увеличении подвижности молекул бензола. Сравнение со спектрами ЯМР обычного бензола (данные Эндрю [45]) показывает, что в области, где ΔH минимальна, бензол находится в квазизжидком состоянии. Таким образом, применением метода ЯМР удалось качественно подтвердить выводы, полученные на основании адсорбционных исследований.

Химический сдвиг и адсорбция

При адсорбции можно ожидать изменения экранирования атомов, т. е. влияния адсорбции на химический сдвиг. При изучении адсорбции ряда протонсодержащих жидкостей (*n*-гептана, этанола, *n*-пропанола, изопропанола и др.) на различных видах сажи [46] наблюдался высокий протонный сдвиг. Хотя использованные углеродные адсорбенты являлись диамагнитными телами (не были зафиксированы сигналы ЭПР), авторы допускают, что изменение величины химического сдвига при адсорбции обусловлено «парамагнетизмом» поверхности.



Р и с. 7. Спектр ЯМР системы этиловый спирт — силикагель для заполнений 284 мг/г (а) и 788 мг/г (б) при 60 Мгц и комнатной температуре [47]

Ориентация молекул в поверхностном слое

Предложен метод определения ориентации молекул на твердых поверхностях [47], основанный на изучении влияния поверхности на ширину резонансной линии.

Для адсорбированной молекулы, у которой имеются одинаковые по своей природе, но не эквивалентные в отношении химической связи атомы, наибольшее расширение резонансной линии должно наблюдаться в случае ядер, находящихся на наименьшем расстоянии от поверхности. Эти ядра интенсивно взаимодействуют с поверхностью и наиболее ограничены в движении. При исследовании адсорбции этилового спирта на силикагеле Мерк ($s = 460 \text{ м}^2/\text{г}$) установлено, что резонансная линия протонов гидроксильной группы более расширена, чем резонансные линии протонов CH_2 - и CH_3 -групп (рис. 7). Это свидетельствует о том, что центрами адсорбции на силикагеле для этилового спирта являются гидроксильные группы.

Ранее определяли ориентацию молекул на поверхности из сравнения резонансной частоты расширенной линии с резонансной частотой молекулы в чистой жидкости. Критические замечания по этому методу приведены в работе [47].

Л и т е р а т у р а

1. Л. А. Блюменфельд, В. В. Воеводский. Вестник АН СССР, № 12, 16 (1959).
2. П. Селвуд, Р. Берелл, Р. Эйшенс. Сб. «Новые методы изучения гетерогенного катализа». М., ИЛ, 1963.
3. W. O. Milligan, H. B. Whithurst. J. Phys. Chem., 56, 1073 (1952).
4. П. Селвуд. Магнетохимия. М., ИЛ, 1953, стр. 99.
5. R. Juza. Angew. Chem., 60A, 254 (1948); R. Juza, F. Grasenick. Z. Elektrochem., 54, 145 (1950).
6. D. E. O'Reilly. Adv. Catalysis, vol. 12. N. Y.— London, 1960; А. Лёше. Ядерная индукция. М., ИЛ, 1963, стр. 405—407.
7. Е. Д. Гражданников. Методы исследования катализаторов и каталитических реакций, т. 3. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1965, стр. 98, 119.
8. P. W. Selwood, F. K. Schroyer. Discuss. Faraday Soc., 8, 337 (1950).
9. Е. Д. Гражданников. Сб. «Радиоспектроскопия твердого тела». М., Атомиздат, 1967, стр. 44.
10. W. E. Blumberg. Phys. Rev., 119, 79 (1960); А. П. Ахмедов, Р. А. Даутов. Физика тв. тела, 6, 529 (1964).
11. R. W. Hickmott, P. W. Selwood. J. Phys. Chem., 60, 452 (1956).
12. В. М. Вдовенко, В. А. Щербаков, Л. Павлова. Сб. «Методы исследования катализаторов и каталитических реакций», т. 3. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1965, стр. 108.
13. N. Fuschillo, J. G. Aston. J. Chem. Phys., 24, 1277 (1956).
14. E. L. Pace, E. L. Heric, K. S. Dennis. J. Chem. Phys., 21, 1225 (1953).

15. J. M. Mays, G. W. Brady. J. Chem. Phys., 25, 583 (1956).
16. N. Fuschillo, C. A. Renton. Nature, 180, 1063 (1967).
17. J. R. Zimmerman, J. A. Lasater. J. Phys. Chem., 62, 1157 (1958); D. E. Woessner. J. Chem. Phys., 39, 2783 (1963).
18. В. И. Келивидзе, Н. М. Иевская, Т. С. Егорова, В. Ф. Киселев, Н. Д. Соколов. Кинетика и катализ, 3, 91 (1962).
19. G. Karagons. Nature, 201, 604 (1964).
20. Б. И. Тульбович, Ф. А. Слисаренко, В. И. Кляев, С. И. Сорокин. Изв. вузов, Химия и хим. технология, 9, 735 (1966).
21. P. A. Averbuch, P. Ducros, X. Pare. Compt. rend., 250, 322 (1960).
22. С. П. Габуда. Кандидатская диссертация. Красноярск, Институт физики СО АН СССР.
23. С. П. Габуда, А. Г. Лундин, Г. М. Михайлов, К. С. Александров. Кристаллография, 8, 388 (1963).
24. С. П. Габуда. Докл. АН СССР, 146, 840 (1962).
25. С. П. Габуда, Г. М. Михайлов. Труды по физике и химии, Сибирский технологический институт, вып. 36. Красноярск, 1963.
26. И. В. Матяш, М. А. Пионтковская, Л. М. Тарасенко, Р. С. Тютюник. Ж. структ. химии, 3, 214 (1962).
27. С. П. Габуда, Г. М. Михайлов. Ж. структ. химии, 4, 446 (1963).
28. В. И. Келивидзе. Сб. «Цеолиты, их синтез, свойства и применение». М., «Наука», 1965, стр. 42.
29. А. С. Марфунин. Итоги науки. Геохимия, минералогия, петрография. М., «Наука», 1963—1964, стр. 145—158.
30. В. И. Келивидзе. Докл. АН СССР, 165, 1111 (1965).
31. В. И. Келивидзе. Сб. «Радиоспектроскопия твердого тела». М., Атомиздат, 1967, стр. 142.
32. И. В. Гринченко, С. П. Габуда. Сб. «Радиоспектроскопия твердого тела». М., Атомиздат, 1967, стр. 158.
33. Э. Эндрю. Ядерный магнитный резонанс. М., ИЛ, 1957, стр. 133.
34. В. А. Щербаков. Ж. структ. химии, 2, 484 (1961).
35. А. А. Еременко, М. А. Пионтковская, И. В. Матяш, В. В. Манк, М. Г. Стариков, И. Е. Неймарк. Ж. структ. химии, 7, 106 (1966).
36. C. Parravano, I. D. Baldschwiler, M. Boudart. Science, 155, 1535, 3769 (1967).
37. С. П. Габуда, Г. М. Михайлов. Сб. «Радиоспектроскопия твердого тела». М., Атомиздат, 1967, стр. 146.
38. Э. Э. Сендеров, Г. В. Юхевич, С. П. Габуда. Сб. «Радиоспектроскопия твердого тела». М., Атомиздат, 1967, стр. 149.
39. H. A. Resing, J. K. Thompson, I. I. Krebs. J. Phys. Chem., 68, 1621 (1964).
40. Ю. И. Тарасевич, Ф. Д. Овчаренко и др. Докл. АН СССР, 156, 926 (1964).
41. J. K. Thompson, I. I. Krebs, H. A. Resing. J. Chem. Phys., 43, 3853 (1965).
42. I. Higuti, I. Iwagami. J. Phys. Chem., 56, 921 (1952).
43. С. З. Муминов, Б. П. Беринг, В. И. Келивидзе, В. В. Серпинский. Докл. АН СССР, 169, 622 (1966).
44. M. M. Dubinin, B. P. Bering et al. Surface Phenomena in Chemistry and Biology. London, 1958, p. 172; Б. П. Беринг, С. З. Муминов, В. В. Серпинский. Изв. АН СССР, Серия хим., 1966, 43.
45. E. R. Andrew, R. G. Eades. Proc. Roy. Soc., A218, 537 (1953).
46. D. Graham, W. D. Phillips. Proc. of 2 International Congress of Surface Activity, vol. 2. London, Butterworth, 1957, p. 22.
47. D. Geschke, H. Pfeifer. Z. phys. Chem. (DDR), 232, 127 (1966).

ДИСКУССИЯ

В. И. К в л и в и д з е (Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, физический факультет). При исследовании процесса адсорбции рассматриваются как процессы взаимодействия адсорбент — адсорбат, так и процессы взаимодействия адсорбат — адсорбат. Дискутируется вопрос о природе адсорбционных центров на силикагеле. Некоторые авторы утверждают, что единственными центрами адсорбции на двуокиси кремния являются изолированные группы ОН.

Для стандартных силикагелей, прокаленных в вакууме при 200—300°С, общее число групп ОН колеблется в пределах 6—8 мкмоль/м^2 , что соответствует $(4-5) \cdot 10^{18}$ центров на каждый квадратный метр поверхности. Наши данные [1, 2] свидетельствуют о том, что число первичных центров адсорбции равно $3 \cdot 10^{17}$ на 1 м^2 , т. е. на порядок меньше числа групп ОН. Эти результаты были недавно подтверждены в работе [3]. Если бы одиночные группы ОН являлись единственными центрами адсорбции, то при адсорбции $\sim 8 \text{ мкмоль/м}^2$ каждая группа ОН должна была бы взаимодействовать с молекулой адсорбированной воды, и в спектре ЯМР, как и в ИК-спектрах, мы не наблюдали бы спектральную полосу изолированных групп ОН. Однако, как следует из [1], интенсивность полосы групп ОН довольно велика даже при адсорбции 37 мкмоль/м^2 воды, что почти в 5 раз превышает число групп ОН на 1 м^2 .

Результаты работы Л. А. Игнатьевой также однозначно свидетельствуют о том, что одиночные гидроксильные группы не являются первичными центрами адсорбции (см. стр. 180). Данные, приведенные Игнатьевой, а также в работах [1, 2], показывают, что адсорбция на первичных центрах заканчивается при относительных давлениях $p/p_s < 0,01$. При дальнейшем увеличении p/p_s адсорбированные молекулы воды взаимодействуют с одиночными группами ОН, находящимися вблизи первичных центров адсорбции, чем и объясняется изменение интенсивности полос свободных групп ОН в области $p/p_s > 0,01$, отмеченное Г. А. Галкиным. На наш взгляд, имеется принципиальная разница между утверждением, что группы ОН участвуют в процессе адсорбции, и утверждением, что группы ОН являются единственными центрами адсорбции. Из последнего утверждения следует, что молекулы воды, аммиака и т. п. должны адсорбироваться только на группах ОН и лишь после того, как все группы ОН будут заняты адсорбированными молекулами, адсорбция может происходить на других центрах, например на уже адсорбированных молекулах. Такое заключение противоречит экспериментальным данным, приведенным в работах [1, 2, 4]. Утверждение же о том, что группы ОН участвуют в адсорбции в области достаточно больших заполнений, например при $p/p_s > 0,01$, подтверждается экспериментами.

Совокупность всех данных показывает [2, 5], что первые молекулы воды взаимодействуют с атомами кремния по механизму донорно-акцепторной связи. Этот механизм подробно обсуждается в докладе В. Ф. Киселева.

Такой вывод справедлив и для взаимодействия молекул аммиака с силикагелем. Группы ОН принимают участие в адсорбции лишь в том случае, если они находятся вблизи уже адсорбированных молекул воды.

Используя метод ЯМР, мы показали [1, 6], что первичные центры адсорбции являются зародышами островков или капель адсорбата, причем уже при заполнениях, меньших формального монослоя по БЭТ, вокруг первичных центров образуются островки толщиной в 2—3 молекулы адсорбата. Таким образом, модель двумерного газа или двумерной жидкости, так же как и представление о монослойном заполнении поверхности, в указанных случаях не реализуется. При рассмотрении процесса адсорбции нельзя пренебрегать взаимодействием адсорбат — адсорбат даже при заполнениях, меньших формального монослоя по БЭТ. В выступлении Г. А. Галкина подтверждается сделанный нами ранее [1, 7] вывод об островном характере заполнения поверхности двуокиси кремния при адсорбции воды. Однако образование в процессе адсорбции капель адсорбата толщиной в несколько молекул с последующим разрастанием этих капель вдоль поверхности еще раз свидетельствует о вспомогательной, а не основной роли групп ОН в процессе адсорбции, а также о неприменимости модели двумерной жидкости для описания состояния адсорбата.

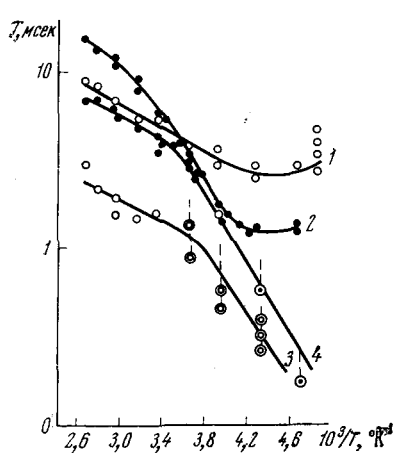
Л и т е р а т у р а

1. В. И. Келивидзе. Докл. АН СССР, 157, 158 (1964).
2. М. М. Егоров, W. I. Kulividze, V. F. Kisselev, K. G. Krassilnikov. Kolloid. Z., 212, 126 (1966).
3. D. Michel. Z. Naturforsch., 22a, 1751 (1967).
4. А. Н. Сидоров. Оптика и спектроскопия, 8, 806 (1960); Ж. физ. химии, 30, 995 (1956).
5. В. И. Келивидзе, Н. М. Иевская. Кинетика и катализ, 3, 91 (1962).
6. G. Bliznakov, R. Brants, V. I. Kulividze, V. F. Kisselev. J. Catalysis, 13, 255 (1969).
7. Т. С. Егорова, В. И. Келивидзе, В. Ф. Киселев и др. Сб. «Современное представление о связанной воде в породах». М., Изд-во АН СССР, 1963, стр. 35.

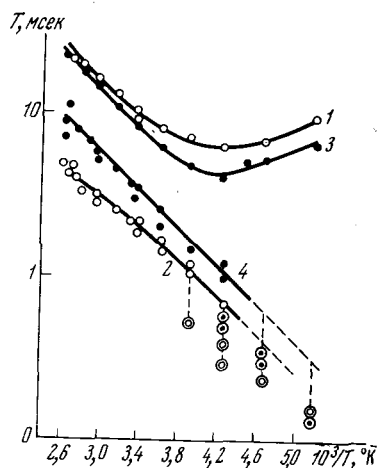
Х. Пфейфер, Ф. Пржиборовски, В. Ширмер, Х. Штах (Университет им. К. Маркса, Лейпциг; Центральный институт физической химии Германской академии наук, Берлин). Для адсорбционных систем цеолит NaX — (вода, метанол, метиламин, пропан) были измерены времена релаксации ЯМР методом спинового эха на частоте 16 Мгц. На рис. 1 показана зависимость времен релаксации протонов воды от температуры. На этом и других рисунках показаны также значения T_2 , определенные по затуханию сигналов свободной индукции (соответствующие точки обведены кружками; вертикальные пунктиры соответствуют возможным ошибкам). Отношение сигнал — шум при $\theta = 0,19$ было равно примерно трем. Относительная погрешность измерения времен релаксации при больших заполнениях составляет $\sim 10\%$. При малых заполнениях возможная ошибка определения T_1 составляет $\sim 15\%$, а для T_2 — 30% .

На рис. 2—4 приведены аналогичные результаты измерений соответственно для метанола, метиламина и пропана, адсорбированных на цеолите NaX.

Особый интерес в системе цеолит NaX — вода представляет инверсия зависимости времени продольной релаксации T_1 от заполнения. В то время как при более высоких температурах с ростом θ значения T_1 и T_2 увеличиваются, при температурах ниже 10°C значение T_1 уменьшается. Наблюдаемый при этой температуре ход кривых показывает, что возникает дополнительное взаимодействие, для которого $T_1 > T_2$. Кроме того, время кор-



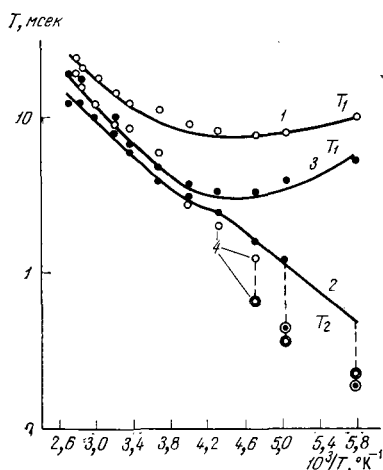
Р и с. 1. Зависимость времен релаксации протонов воды от температуры
1 — T_1 при $\theta = 0,19$; 2 — T_1 при $\theta = 0,73$; 3 — T_2 при $\theta = 0,19$; 4 — T_2 при $\theta = 0,73$



Р и с. 2. Зависимость времен релаксации протонов метанола от температуры

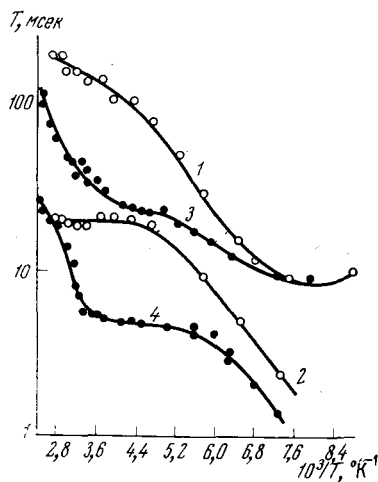
1 — T_1 при $\theta = 0,35$; 2 — T_2 при $\theta = 0,35$; 3 — T_1 при $\theta = 0,85$; 4 — T_2 при $\theta = 0,85$

релакции этого взаимодействия не может сильно зависеть от температуры, что можно показать экстраполяцией прямых линий. Поэтому мы считаем, что это есть взаимодействие с парамагнитными центрами цеолита. Действительно в образцах цеолита было обнаружено железо в количестве $\sim 200 \text{ мкг/г}$. В спектре ЭПР главная линия ($g = 2,45$; $T_2^1 = 3,9 \cdot 10^{-11} \text{ сек}$) в интересующем нас интервале не изменяется с изменением температуры.



Р и с. 3. Зависимость времен релаксации протонов метиламина от температуры

1 — T_1 при $\theta = 0,3$; 2 — T_2 при $\theta = 0,3$; 3 — T_1 при $\theta = 0,83$; 4 — T_2 при $\theta = 0,83$



Р и с. 4. Зависимость времен релаксации протонов пропана от температуры

1 — T_1 при $\theta = 0,2$; 2 — T_2 при $\theta = 0,2$; 3 — T_1 при $\theta = 0,72$; 4 — T_2 при $\theta = 0,72$

После вычитания этого вклада, который становится менее существенным для температур ниже 10°C , остающееся время релаксации связано с взаимодействием протон — протон.

Различную зависимость T_1 и T_2 от заполнения для постоянного времени корреляции (минимум T_1 не смещается) нельзя объяснить, допуская наличие только одной фазы. Соглашаясь с авторами работы [1], мы должны предполагать существование по крайней мере двух областей различной подвижности, которые в дальнейшем будем обозначать символами W и B . Учитывая полученный в наших экспериментах экспоненциальный закон релаксации (т. е. быстрый обмен между обеими областями), мы, применяя хорошо известные формулы (см., например, [2]), можем получить для времен релаксации протон-протонного взаимодействия следующие уравнения:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2}{3} p_B M_{2B} \left\{ \frac{\tau_B}{1 + (\omega\tau_B)^2} + \frac{4\tau_B}{1 + (2\omega\tau_B)^2} \right\} + \frac{2}{3} (1 - p_B) M_{2W} \left\{ \frac{\tau_W}{1 + (\omega\tau_W)^2} + \frac{4\tau_W}{1 + (2\omega\tau_W)^2} \right\}, \quad (1)$$

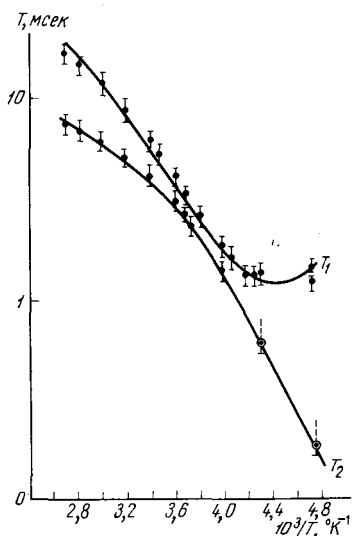
$$\frac{1}{T_2} = p_B M_{2B} \left\{ \tau_B + \frac{5}{3} \frac{\tau_B}{1 + (\omega\tau_B)^2} + \frac{2}{3} \cdot \frac{\tau_B}{1 + (2\omega\tau_B)^2} \right\} + (1 - p_B) M_{2W} \left\{ \tau_W + \frac{5}{3} \cdot \frac{\tau_W}{1 + (\omega\tau_W)^2} + \frac{2}{3} \cdot \frac{\tau_W}{1 + (2\omega\tau_W)^2} \right\}, \quad (2)$$

где M_{2B} и M_{2W} — так называемый второй момент спектра протонного резонанса соответственно для областей B и W ; p_B — относительная населенность области B ; ω — резонансная частота; τ_B и τ_W — времена корреляции молекул воды.

Предполагая, что при адсорбции сначала заполняется область W (область более высокой энергии адсорбции), и, допуская, что зависимость от температуры любого времени корреляции можно описать с помощью энтальпии активации ($\Delta H_B, \Delta H_W$), мы получим, что $\theta_W = 0,1$, $M_{2B} = 140 \text{ гс}^2$, $\tau_B = 6,2 \cdot 10^{-9} \text{ сек}$ при -45°C , $\Delta H_B = 4,8 \text{ ккал/моль}$. Представляет интерес полученное сравнительно высокое значение второго момента M_{2B} , которое указывает на более плотную упаковку молекул воды для адсорбированного состояния, чем для льда, для которого $M_2 = 36,76 \text{ гс}^2$ [3]. Этот результат, вообще говоря, не удивителен, так как лед имеет очень рыхлую структуру, и при ее разрушении можно получить более плотную упаковку, что подтверждается, например, известным уменьшением объема при плавлении льда.

Величины M_{2W} и τ_W нельзя вычислить независимо. Для произведения $M_{2W}\tau_W$ получается для обоих значений T_2 при -45°C : $M_{2W} \cdot \tau_W = (3350 \pm \pm 150) \text{ гс}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$. Если принять для M_{2W} экспериментальную величину $\sim 30 \text{ гс}^2$ [1] для широкой линии спектра, то мы получим для $\tau_W = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ сек}$ и для энтальпии активации $5 \text{ ккал/моль} \leq \Delta H_W \leq 12 \text{ ккал/моль}$.

На рис. 5 в качестве примера проведено сравнение теоретических значений времен релаксации с экспериментальными величинами при $\theta = 0,73$. Для расчета было принято, что $\Delta H_W = 12 \text{ ккал/моль}$. Если принять меньшую энтальпию активации, то совпадение получится еще лучше. Локализовать область W в структуре цеолита с помощью наших измерений не удастся. Сильное уменьшение дифференциальной теплоты адсорбции с ростом заполнения при малых θ (от 0 до 0,2) [4] указывает на существование весьма активных центров адсорбции. Возможно, что молекулы воды, адсорбированные на этих центрах, образуют область W . Так как энтальпия активации



Р и с. 5. Сравнение теоретических (кривые) и экспериментальных значений (точки) времен релаксации протонов воды при $\theta = 0,73$

молекул области B (ΔH_B) только на 10–20% выше энтальпии активации жидкой фазы, в которой переориентация молекул заторможена водородными связями ($\Delta H_{H_2O} = 4,0 \pm 0,5$ ккал/моль [5]), то можно предположить, что эти молекулы связаны водородными связями с ионами кислорода адсорбента.

Малая по сравнению с энергией адсорбции (от 15 до 20 ккал/моль) энтальпия активации показывает, что в исследованном нами интервале температур десорбция не играет большой роли в процессе переориентации адсорбированных молекул. Это находится в согласии с результатами более ранних исследований системы силикагель — бензол [6].

Аналогичные вычисления для системы цеолит NaX — метанол приводят к следующим результатам: $\theta_W = 0,15$; $M_{2B} = 40$ гс², $\tau_B = 6,2 \cdot 10^{-9}$ сек при -35°C , $\Delta H_B = 2,8$ ккал/моль. Для произведения $M_{2W}\tau_W$ получаем при -35°C значение, равное 2800 ± 300 сек⁻¹. Если принять, что область W характеризуется относительной изолированностью молекул ($M_{2W} = 22,5$ гс²), то можно найти, что $\tau_W = 1,8 \cdot 10^{-8}$ сек при -35°C и что $2,8$ ккал/моль $\lesssim H_W \lesssim 5$ ккал/моль. Для систем цеолит NaX — метиламин и цеолит NaX — пропан не удается интерпретировать результаты измерений, предполагая существование только двух областей. Однако из минимального значения T_1 и температурной зависимости минимума можно вывести абсолютное значение времени корреляции τ_B для температуры минимума и энтальпию активации ΔH_B . В таблице приведены величины τ_B при 10°C , ΔH_B и вычисленные энтропии активации ΔS_B .

Времена корреляции, энтальпия и энтропия активации при адсорбции на цеолите

Адсорбат	Энтальпия активации, ккал/моль	Время корреляции при $+10^\circ \text{C}$, сек	Энтропия активации, кал/град·моль
Вода	4,9	$7,4 \cdot 10^{-10}$	0
Метанол	2,8	$2,4 \cdot 10^{-9}$	—9
Метиламин	2,8	$1,8 \cdot 10^{-9}$	—8,5
Пропан	1,8	$1,4 \cdot 10^{-10}$	—7

Для системы цеолит NaX — метанол величина θ_w получается также равной $\sim 0,1$. Так как молекулы метанола не могут проникнуть внутрь содалитных кубооктаэдров цеолита, то, во-первых, область W образуется молекулами, адсорбированными на активных центрах, а, во-вторых, измерения ЯМР не указывают на проникновение молекул воды внутрь содалитных кубооктаэдров. Все изложенные нами результаты измерений хорошо воспроизводимы.

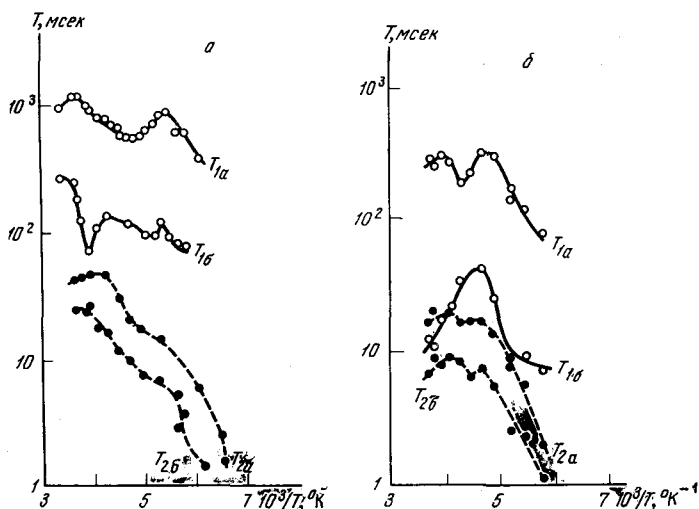
Л и т е р а т у р а

1. В. И. Келивидзе, В. Ф. Киселев, В. В. Серпинский. Докл. АН СССР, 165, 1111 (1963).
2. А. Абрагам. Ядерный магнетизм. М., ИЛ, 1963.
3. К. Куте. J. Phys. Soc. Japan, 15, 1493 (1960).
4. А. В. Киселев. Discuss. Faraday Soc., 40, 205 (1966).
5. J. H. Simpson, H. J. Carr. Phys. Rev., 111, 1201 (1959).
6. D. Freude, H. Pfeifer, H. Winkler. Z. phys. Chem. (Frankfurt), 232, 276 (1966).

Б. И. Тульбович, З. Р. Борсуцкий (Филиал Государственного института прикладной химии, Пермь). Импульсный метод ЯМР или метод спинового эха [1] дает ценную информацию о взаимодействии адсорбат — адсорбент, о влиянии температуры на адсорбированное вещество и о фазовых переходах в нем. Сравнительно небольшое число работ, в которых с помощью импульсного метода ЯМР исследуются сложные молекулы в адсорбированном состоянии [2, 3], объясняются трудностью интерпретации результатов. В работе [4] указывалось на неприменимость изотропной модели поведения магнитных моментов ядер в адсорбированном состоянии.

Лишь в последние годы появились теоретические разработки, позволяющие рассматривать полученные результаты, используя анизотропную модель ядерного спина в адсорбционном слое [5]. Методом спинового эха исследовали температурную зависимость спин-решеточного T_1 и спин-спинового T_2 времен релаксации бензола на двух образцах аэросила. Исходный образец имел 2—3 группы ОН на 100 \AA^2 поверхности, а у другого образца 97% поверхности было экранировано группами CH_3 . Подготовка образцов и методика расчета описаны в работе [6]. Методами ЭПР и эмиссионного спектрального анализа было показано, что количество парамагнитных примесей в образцах было ниже границы чувствительности этих методов (т. е. ниже 10^{11} спин/г). Время спин-решеточной релаксации T_1 для бензола, капиллярно-конденсированного на аэросиле, было близко к времени T_1 для жидкого бензола, что также указывает на отсутствие заметного влияния парамагнитных примесей. Вместе с установленной зависимостью спин-решеточного времени релаксации T_1 от температуры (в отличие от данных [2, 7] для бензола и воды на угле) это также свидетельствует о возможности описания поведения адсорбированных молекул, их взаимодействия с подложкой и друг с другом релаксационными характеристиками T_1 и T_2 .

На рисунке (а) показан температурный ход времен релаксации T_1 и T_2 при $\theta = 1,5$ (а). Аналогичные зависимости были получены для $\theta = 0,8$ и $0,9$. Обращает на себя внимание наличие двух составляющих спин-спинового T_2 времен релаксации, обозначенных индексами «а» и «б». Это свидетельствует о том, что в адсорбционном слое существуют по крайней мере две группы молекул, в неодинаковой степени связанных с подложкой. Часть молекулы (индекс «б») имеет более короткие времена $T_{1б}$ и $T_{2б}$ по сравнению с молекулами, характеризующимися временами $T_{1а}$ и $T_{2а}$. Поэтому естественно предположить, что группа молекул, обозначенная буквой б,



Зависимость времен релаксации бензола от температуры

α — исходный аэросил, $\theta = 1,5$; δ — модифицированный аэросил, $\theta = 2,0$

находится в более заторможенном состоянии, чем группа молекул с индексом α .

С ростом температуры значения $T_{1\alpha}$ и T_{16} возрастают, что указывает на рост вращательной подвижности относительно оси симметрии шестого порядка. При $10^3/T \approx 5$ для $T_{1\alpha}$ и $10^3/T \approx 4$ для T_{16} на кривых $T_{1\alpha, \delta} = f(T^{-1})$ имеются минимумы. Их можно, по-видимому, объяснить тем, что при определенных температурах, характерных для каждой группы адсорбированных молекул, вследствие близости частоты вращения адсорбированных молекул и резонансной частоты протонов передача магнитной энергии спин-системе решетки усиливается, а время релаксации T_1 уменьшается. Характерно, что минимум на $T_{1\alpha} = f(T^{-1})$ имеет место при более низких температурах, чем в случае T_{16} , т. е. включение в релаксацию вращательной подвижности сравнительно слабо связанных с подложкой молекул начинается при более низкой температуре. С ростом температуры увеличивается амплитуда колебаний оси симметрии адсорбированных молекул, что в известном приближении эквивалентно «плаванию» бензола в адсорбированном состоянии. Общий характер хода температурной зависимости T_1 и T_2 , наличие двух составляющих времен релаксации и порядок их величин хорошо согласуются с данными работы [5]. На возможность существования в адсорбционном слое различных по степени связи с подложкой молекул указывалось при анализе данных для воды, адсорбированной на силикагеле [8].

Релаксационные данные для бензола, адсорбированного аэросилом с химически модифицированной поверхностью, представлены на рисунке (б), на котором приведены величины $T_{1\alpha, \delta}$ и $T_{2\alpha, \delta}$ как функции температуры для образца с $\theta = 2,0$ (аналогичные данные получены для $\theta = 0,7$). В случае модифицированной поверхности также наблюдаются две составляющие времен релаксации, причем T_{16} ($\theta = 0,7$) примерно вдвое меньше, чем T_{16} ($\theta = 2,0$). Подвижность адсорбированных молекул бензола на химически модифицированном аэросиле меньше, чем на исходном. Значение энергии активации вращения для молекул группы α на исходном аэросиле равно 5 ккал/моль , на модифицированном — $6\text{--}7 \text{ ккал/моль}$.

Как известно, величины адсорбции и теплоты адсорбции на поверхности типа Si—O—R меньше соответствующих величин на поверхности Si—OH . Наши данные по температурной зависимости релаксационных ха-

рактических показателей, что молекулы бензола, адсорбированные химически модифицированной поверхностью, менее подвижны; кроме того, вращение молекул бензола относительно оси симметрии шестого порядка происходит в более жестких условиях, чем на исходном аэросиле, поскольку энергии активации вращения в первом случае оказались большими.

Адсорбционные данные и наши результаты согласуются друг с другом, если предположить, что на химически модифицированной поверхности молекулы бензола адсорбируются менее плоско; группы $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ создают стерические затруднения в свободе перемещения адсорбированных молекул. Поэтому хотя энергия взаимодействия адсорбат — адсорбент в случае покрытия поверхности метильными группами уменьшается, энергия активации вращения адсорбированных молекул может при этом возрасти.

Л и т е р а т у р а

1. А. Леше. Ядерная индукция. М., ИЛ, 1963.
2. J. K. Thompson, J. J. Krebs, H. A. Resing. J. Chem. Phys., **43**, 3853 (1965).
3. Б. И. Тульбович. Сб. «Радиоспектроскопия», № 3. Труды Естественнонаучного института при Пермском государственном университете, т. 11. вып. 4, стр. 39. Пермь, 1966.
4. R. Odajama. J. Phys. Soc. Japan, **14**, 308 (1959).
5. D. E. Woessner. J. Phys. Chem., **70**, 1217 (1966).
6. З. Р. Борсуцкий, Б. И. Тульбович. Ж. физ. химии, **43**, 1682 (1969).
7. H. A. Resing, J. J. Krebs, J. K. Thompson. J. Phys. Chem., **68**, 1621 (1964).
8. В. И. Квливидзе, В. Ф. Киселев. Ж. структ. химии, **8**, 221 (1967).

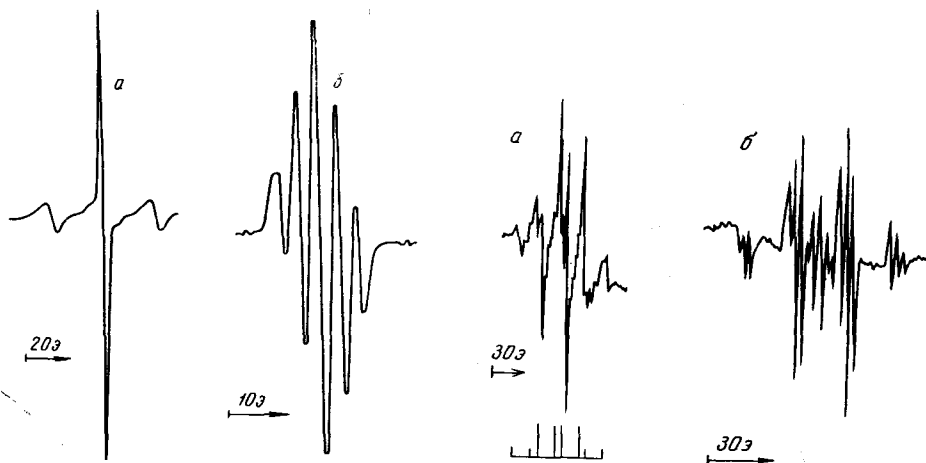
А. П. Бобровский, В. Е. Холмогоров (Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова). Методом ЭПР нами исследован фотолиз алифатических спиртов, адсорбированных на промышленных образцах силикагеля. Образцы перед опытом тщательно отмывали от примесей железа и алюминия соляной кислотой с последующей отмывкой дистиллированной водой и затем прокачивали на воздухе при 480—500° С в течение 4—4,5 час для удаления органических примесей. Прокаленный силикагель гидратировали при 20°С, после чего длительно откачивали при 200°С. Спирты адсорбировали из паров при комнатной температуре с промежуточным нагревом и последующей откачкой при температурах до 100°С.

Спектры ЭПР записывались на спектрометре РЭ-1301 при 77° К, в резонаторе которого образцы непосредственно облучались УФ-светом ртутной лампы ДРШ-500 ($\lambda = 365$ нм).

Метанол. Спектр ЭПР (рис. 1, а) после облучения образцов с адсорбированным метанолом состоял из трех линий с величиной расщепления 21 э и отношением амплитуд 1 : 14 : 1 [1]. Для выяснения природы сигнала была изучена адсорбция частично дейтерированных спиртов CH_3OD и CD_3OH . При облучении также происходило образование свободных радикалов и стабилизация их на поверхности. Спектр образца с CH_3OD был аналогичен приведенному на рис. 1, а, а спектр образца с CD_3OH (рис. 1, б) состоял из пяти компонент с отношением амплитуд 1 : 3,2 : 5,8 : 3,5 : 1,2 и отношением интенсивности 1 : 2 : 3 : 2 : 1.

Анализ полученных спектров ЭПР позволяет приписать трехкомпонентный сигнал взаимодействию неспаренного электрона с протонами двух эквивалентных α -водородов, а пятикомпонентный сигнал — взаимодействию неспаренного электрона с ядрами двух эквивалентных α -дейтериев.

Этанол. На рис. 2, а показан спектр облученных образцов, содержащих адсорбированный этанол. Спектр состоит из восьми компонент и мо-



Р и с. 1. Спектры ЭПР радикалов $\text{>Si}\ddot{\text{O}}\text{CH}_3$ (а) и $\text{>Si}\ddot{\text{O}}\text{CD}_2$ (б) на поверхности силикагеля

Р и с. 2. Спектры ЭПР радикалов $\text{>Si}\ddot{\text{O}}\text{CHCH}_3$ (а) и $\text{>Si}\ddot{\text{O}}\text{CDCH}_3$ (б) на поверхности силикагеля при 77°K

Группа линий в центре спектра принадлежит радикалу $\text{>Si}\ddot{\text{O}}\text{CD}_2$

жет быть расшифрован как квадруплет линий, каждая из которых расщеплена на дуплет с расстояниями между линиями 23 и 17 э в квадруплете и дуплете соответственно. Пятая компонента спектра скрыта наложением синглетной линии, интенсивность которой зависит от длительности облучения. На этот спектр налагается менее интенсивный спектр ЭПР, состоящий из нескольких линий. Идентификация восьмикомпонентного спектра была проведена на основании фотолиза дейтерированных аналогов адсорбированного этанола $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OD}$ и $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$. В случае $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OD}$ спектр был аналогичен только что описанному. Спектр от фотооблученного спирта, дейтерированного по α -положению, приведен на рис. 2, б и может быть расшифрован как квадруплет, где каждая линия расщеплена в триплет. При этом расстояние между компонентами в квадруплете остается прежним — 23 э, а между линиями в триплете примерно в 6,5 раза меньше, чем в дуплете.

Результаты показывают, что восьмикомпонентный спектр обусловлен сверхтонким взаимодействием неспаренного электрона с тремя эквивалентными и одним неэквивалентным протонами, а в случае $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$ — с тремя эквивалентными протонами и ядром дейтерия. В центральной части спектра (см. рис. 2, б) наблюдается также пять узких линий, соотношение амплитуд и константы расщепления которых ($\Delta H = 3,5$ э) позволяют прийти к заключению, что они являются результатом сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с ядрами двух эквивалентных дейтериев.

Изопропанол. В спектре изопропилового спирта (рис. 3) можно выделить несколько групп линий, принадлежащих различным радикалам. Первая группа этих линий состоит из семи узких линий сверхтонкой структуры шириной 1—2 э с расстоянием между ними 20,7 э и с соотношением 1 : 6,7 : 20,2 : 31 : 21,1 : 7,4 : 1,5. Второй группе принадлежат четыре линии, обозначенные на рис. 3 буквой М, с расстоянием между ними ~22,4 э. В центре спектра наблюдается узкая асимметричная линия с g-фактором немного меньшим, чем у свободного электрона.

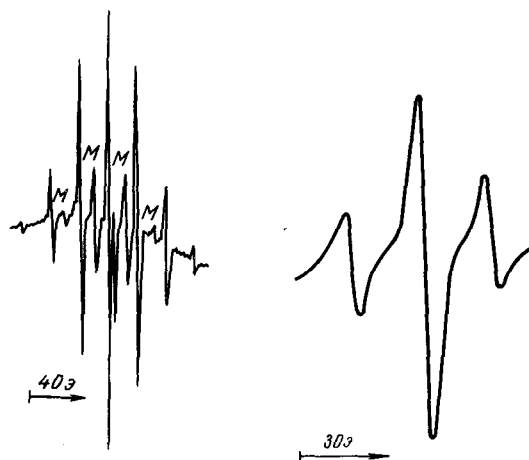
трет-Бутанол. Спектр ЭПР фотооблученного трет-бутанола, адсорбированного на силикагеле (рис. 4), состоит из трех линий с соотношением амплитуд 1 : 2,7 : 1 и расстоянием между ними 21,7 э.

По данным Киселева и др. [2] известно, что при адсорбции метанола на поверхности силикагеля происходит реакция с образованием групп $-\text{OSiCH}_3$. Эффективность замещения поверхностных гидроксильных групп силикагеля эфирными группами растет с повышением температуры. Полное этерифицирование поверхности удается провести при 100—500° С.

Можно предположить, что при облучении метилированной поверхности происходит отрыв водорода от эфирной группы $-\text{OSiCH}_3$. Тогда в результате взаимодействия неспаренного электрона с протонами двух эквивалентных α -водородов должен наблюдаться спектр, состоящий из трех компонент. Полученный спектр (см. рис. 1, а) соответствует такому предположению. Ширина компонент в спектре радикала SiOCH_2 мала, однако распределение амплитуд (1 : 14 : 1) не подчиняется биномиальному закону, в то время как соотношение интенсивностей биномиально (1 : 2 : 1). Если учесть, что при стабилизации радикала на поверхности происходит ограничение свободы вращательных степеней, то уширение центральной и крайних компонент спектра должно быть различным из-за разного усреднения для них анизотропии сверхтонкой структуры в результате вращения.

Спектр CD_3OD может быть идентифицирован со спектром радикала CD_2OSi , стабилизированного на поверхности силикагеля.

Восьмикомпонентный спектр этанола (см. рис. 2, а) и семикомпонентный спектр изопропанола (см. рис. 3) легко объясняются, если предположить, что при облучении может происходить отрыв α -водорода от поверхностных групп $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$ и $\text{SiOCH}(\text{CH}_3)_2$ с образованием радикалов SiOCHCH_3 и $\text{SiOC}(\text{CH}_3)_2$ соответственно. Спектр $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$



Р и с. 3. Спектр ЭПР радикала $\text{SiOC}(\text{CH}_3)_2$ на поверхности силикагеля при 77° К

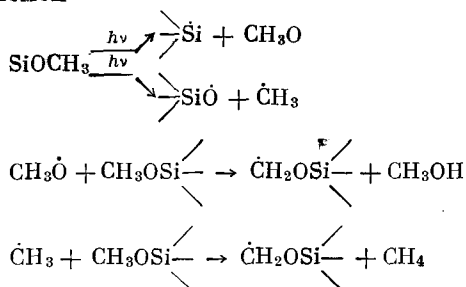
Линии, обозначенные буквой М, принадлежат радикалу CH_3

Р и с. 4. Спектр ЭПР радикала $\text{SiOCH}(\text{CH}_3)_2$ на поверхности силикагеля при 77° К

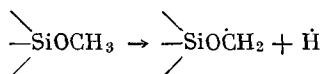
(см. рис. 2, б) идентифицируется со спектром радикала $\text{>SiO}\dot{\text{C}}\text{DCH}_3$. Сопоставление спектров позволяет установить, что синглетная линия, расположенная между 4-й и 5-й компонентами спектра радикала $\text{>SiO}\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$ (см. рис. 2, а), является центральной интенсивной линией радикала $\text{>SiO}\dot{\text{C}}\text{H}_2$, а пять узких линий в центре спектра (см. рис. 2, б) принадлежат радикалу $\text{>SiO}\dot{\text{C}}\text{D}_2$. Группа из четырех линий, обозначенных буквой М (см. рис. 3), однозначно идентифицируется со спектром метильных радикалов.

Три линии в спектре *трет*-бутанола (см. рис. 4) объясняются на основании предположения, что при облучении происходит отрыв β -водорода от эфирных групп $-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ с образованием поверхностных радикалов $\text{>SiOC}(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$. Вращение группы $-\text{CH}_2$ в таком радикале должно быть затруднено из-за стерических причин, что и обуславливает наблюдаемое отличие распределения амплитуд (1 : 2,7 : 1) от биномиального.

Механизм образования наблюдавшихся радикалов, вероятно, следующий: облучение образцов УФ-радиацией ($\lambda = 365 \text{ нм}$) приводит к разрыву связей $\text{>Si}-\text{O}$ (или $\text{C}-\text{O}$) в поверхностных эфирных группах с образованием активных алкоксильных (или алкильных) радикалов с последующим отрывом этими радикалами водорода от эфирных групп на поверхности силикагеля. В частности, для метанола этот механизм может быть представлен схемой



Образование поверхностных радикалов путем непосредственного отрыва водорода под действием УФ-света по реакции



менее вероятно из энергетических соображений [3].

Для выяснения возможности осуществления такой реакции необходимы дальнейшие опыты по изучению фотокаталитического действия поверхности силикагеля.

Л и т е р а т у р а

1. А. П. Бобровский, В. Е. Холмогоров. Теор. и эксп. химия, 3, 112 (1967).
2. О. М. Джигит, А. В. Киселев, Н. Н. Микос-Авгуль, К. Д. Щербакова. Докл. АН СССР, 70, 441 (1950).
3. В. И. Веденев, Л. В. Гурвич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкевич. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М., Изд-во АН СССР, 1962.

Н. Н. Тихомирова (Институт химической физики АН СССР, Москва). Введение парамагнитных ионов в цеолиты позволяет применять при их исследованиях метод ЭПР, дающий наиболее полную информацию об электронном состоянии парамагнитных ионов, о свойствах первой лигандной сферы иона, которая определяет симметрию электрического поля вокруг иона. В работах [1—3] метод ЭПР применен для исследования парамагнитных ионов в цеолитах. Нами совместно с Институтом органической и физической химии им. П. Г. Меликишвили Грузинской АН ССР было проведено детальное исследование спектров ЭПР ионов марганца, введенных в цеолиты типа А, Х и Y путем катионного обмена. Из анализа спектров ЭПР были получены следующие данные. В гидратированных цеолитах ионы марганца окружены молекулами воды, и именно этим ближайшим окружением определяются электронные свойства парамагнитного иона. В трех исследованных цеолитах спектры ЭПР иона марганца в этом случае идентичны, независимо от решетки цеолита. Это указывает на весьма слабую связь гидратированного иона марганца с анионным каркасом цеолита.

В процессе дегидратации цеолитов наблюдается изменение вида спектров ЭПР ионов марганца, связанное с полным или частичным разрушением гидратной оболочки парамагнитного иона и с образованием химических связей этого иона с кислородными атомами решетки цеолита. Из анализа спектров ЭПР следует, что эти процессы проходят по-разному в цеолитах типа А, с одной стороны, и типа Х и Y — с другой. Изменения спектров ЭПР ионов марганца в дегидратированных цеолитах при адсорбции таких молекул, как, например, вода, аммиак, спирт и бензол, свидетельствуют об адсорбции этих молекул в непосредственной близости от парамагнитного катиона. Подробный анализ этих данных приведен в работах [4, 5].

Л и т е р а т у р а

1. A. Nicula, D. Stamires, J. Turkevich. J. Chem. Phys., 42, 3684 (1965).
2. T. I. Barry, L. A. Lay. J. Phys. and Chem. Solids, 27, 1821 (1966).
3. J. Ursu, A. Nicula. Rev. Roumaine Phys., 9, 343 (1964).
4. Н. Н. Тихомирова, Л. Г. Джашиашвили. Ж. структ. химии, 7, 886 (1966).
5. Л. Г. Джашиашвили, Н. Н. Тихомирова, Г. В. Цицишвили. Ж. структ. химии, 8, 453 (1967).

Е. В. Лунина, В. Б. Голубев (Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет). Нами была изучена адсорбция акцепторных органических молекул хинонов на поверхности окиси алюминия. Оказалось, что в определенных условиях почти все изученные нами хиноны от фторанила, одного из сильнейших акцепторов, до антрахинона, акцепторные свойства которого незначительны, содержат в спектрах ЭПР один и тот же широкий сигнал, состоящий из шести компонент равной интенсивности. Спектр резко отличается от спектров соответствующих семихинонов по величине полного расщепления (~ 50 э) и сверхтонкой структуре и не содержит расщепления от кольцевых атомов водорода и фтора. Такой спектр может возникнуть только в результате контактного взаимодействия неспаренного электрона, локализованного вблизи атома алюминия, с ядром атома алюминия ($s = 5/2$). Интегральная интенсивность спектра примерно одинакова для разных хинонов и составляет $\sim 10^{18}$ спин/г.

Таким образом, различные по своим акцепторным свойствам хиноны дают одинаковый спектр ЭПР равной интенсивности и, следовательно, проявляют в данном случае примерно одинаковые для всех хинонов свойства, скорее донорные, чем акцепторные. Донорной группой является,

по-видимому, карбонильная группа молекулы хинона, на атоме кислорода которой в основном и локализован неспаренный электрон. Акцепторным центром служит, очевидно, координационно ненасыщенный атом алюминия. Отсутствие хемосорбированного кислорода не оказывает влияния на возникновение и характер спектра ЭПР.

При откачке (10^{-2} мм рт. ст.) и нагревании образца до $150-200^{\circ}\text{C}$ или при адсорбции хинонов на оттренированной поверхности окиси алюминия появляется одиннадцатикомпонентный спектр с несколько меньшим параметром расщепления между компонентами и соотношением интенсивностей $1:2:3:4:5:6:5:4:3:2:1$, соответствующим сверхтонкой структуре от двух эквивалентных ядер алюминия. При этом интенсивность спектра увеличивается и составляет для антрахинона $8 \cdot 10^{18}$ спин/г или $4 \cdot 10^{14}$ спин/ см^2 , что соответствует 20% всего адсорбированного вещества. В изученных ранее системах выход радикалов не превышал 1%.

Можно предположить, что на чистой поверхности окиси алюминия хинон адсорбируется плоско, причем оба карбонильных кислорода связаны с двумя атомами алюминия. Основания Льюиса (вода, пиридин и др.) вытесняют сначала одну карбонильную группу, и спектр становится шестикомпонентным, а затем и другую; при этом спектр адсорбированных хинонов исчезает. При удалении паров воды откачкой исходный спектр полностью восстанавливается.

Наиболее химически инертный антрахинон в адсорбированном состоянии не претерпевает никакого химического превращения. Вещество может быть полностью удалено с поверхности многократным промыванием водным раствором спирта. При анализе продуктов адсорбции обнаружено присутствие только антрахинона, хотя чувствительность методов анализа позволяла обнаружить примесь, которая могла составлять, как указано выше, до 20% всего вещества.

Таким образом, широкая линия в спектре ЭПР хинонов, адсорбированных на окиси алюминия, возникает в результате полностью обратимого донорно-акцепторного взаимодействия адсорбированной молекулы с поверхностью, причем хинон играет в этом комплексе роль донора электронов. Для достаточно реакционноспособных хинонов наблюдалось появление в спектре ЭПР узких бесструктурных линий, связанных с образованием стабилизированных поверхностью вторичных продуктов. Возможно, в случае тетрацианэтилена и полинитробензолов анион-радикалы образуются не в результате взаимодействия с донорными центрами поверхности, как предполагалось ранее, а вследствие вторичных реакций и затем стабилизируются поверхностью.

Г. В. Цицишвили (Институт органической и физической химии им. П. Г. Меликишвили АН Грузинской ССР, Тбилиси). В своем обзоре я старался охарактеризовать возможности магнитного метода при исследовании свойств физически адсорбированного вещества.

В. И. Квливидзе и Б. И. Тульбович, выступившие в дискуссии, привели новые данные, представляющие значительный интерес для суждения о процессе сорбции аммиака и углеводородов на силикагеле. Как видно из этих данных, аммиак на силикагеле (так же, как и вода) сорбируется по «островному» механизму.

Считаю необходимым отметить большую перспективность использования метода ЯМР, позволяющего получить такие важные характеристики адсорбционных систем, как особенности движения адсорбированных молекул и заполнения ими адсорбционного пространства, число адсорбционных центров и время жизни молекул вблизи этих центров, ориентация молекул в адсорбированном слое, фазовые превращения и др.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОРБЦИОННО-СТРУКТУРИРОВАННОЙ ВОДЫ

И. В. ЖИЛЕНКОВ

*Воронежский сельскохозяйственный институт
им. К. Д. Глинки*

Диэлектрическая проницаемость и коэффициент диэлектрических потерь являются параметрами, по абсолютной величине, температурной и частотной зависимости которых можно судить о некоторых молекулярных свойствах макроскопической системы.

Изучение воды в сорбированном состоянии представляет большой интерес. Например, предполагается, что значительная часть воды, содержащаяся в тканях живых организмов, сорбционно структурирована белком и может во многом отличаться по своим свойствам от воды или льда в обычном состоянии [1, 2]. Об особых диэлектрических свойствах «связанной» воды еще Маринеско [3] сделал предположение, что ее диполи в поле поверхности адсорбента фиксируются, и ее диэлектрическая проницаемость снижается до значения, обусловленного электронной поляризацией, т. е. до величины, близкой квадрату показателя преломления. Из многочисленных работ по адсорбции воды и некоторых других веществ известно, что в образовании сорбционной структуры первостепенную роль играет водородная связь. По этой же причине молекулам воды вообще свойственна широко известная ассоциация, которая у жидкой воды ограничена ближним порядком, а у льда распространяется на весь объем кристалла [4, 5].

Диэлектрические свойства жидкой воды и льда в настоящее время достаточно хорошо изучены [6—9]. В основном эти свойства сводятся к следующему:

1. Статическая диэлектрическая проницаемость воды и льда при переходе через температуру плавления не испытывает скачка (как это имеет место, например, у нитробензола), а монотонно изменяется с изменением температуры в соответствии с теорией тепловой дипольной поляризации полярных молекул.

2. Область дебаевской дисперсии жидкой воды при комнатных температурах лежит в сантиметровом диапазоне электромагнитных волн.

3. Область дебаевской дисперсии льда при не слишком низких температурах находится в диапазоне звуковых частот.

4. Энергия активации для процесса поляризации воды ~ 4 ккал/моль, льда 11 ккал/моль.

5. Диаграмма Кола и Кола [10] для воды и льда не показывает распределения времен релаксации, хотя эти времена лежат в совершенно различных областях частотного диапазона.

Для исследования диэлектрических свойств воды в сорбированном состоянии выбирается сорбент, собственные диэлектрические потери которого ничтожны по сравнению с тем, что дает сорбированная вода или лед. Для облегчения интерпретации измерений и повышения их надежности сорбент должен обладать большой адсорбционной емкостью и не испытывать изменений при его начальной дегидратации нагреванием. Этим требованиям удовлетворяют силикагели, алюмогели и цеолиты, которыми и

пользуются для исследований. Сущность метода заключается в том, что на предварительно дегидратированный адсорбент (дегидратация производится путем длительного нагревания до 200—300° С в высоком вакууме) малыми порциями дозированно сорбируется водяной пар или пары других жидкостей и измеряется диэлектрическая проницаемость ϵ' и коэффициент диэлектрических потерь ϵ'' при изменении температуры и частоты в необходимых пределах [11—17].

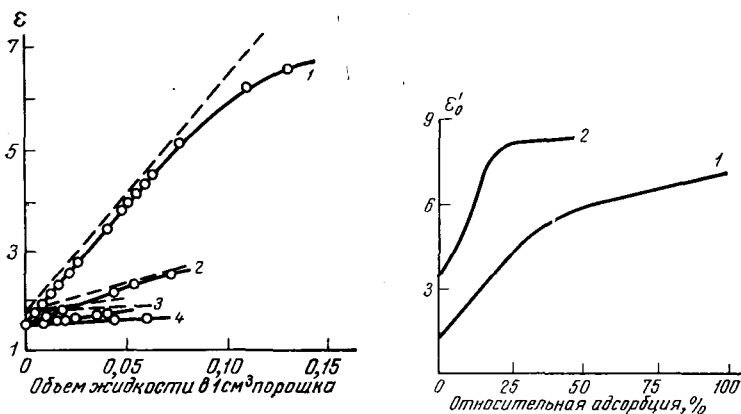
Силикагель, сорбировавший воду или пары другой жидкости, представляет гетерогенный диэлектрик с комплексной диэлектрической проницаемостью. Для вычисления диэлектрической проницаемости вещества в сорбированном состоянии по измеренной диэлектрической проницаемости всей гетерогенной системы можно пользоваться подходящими аддитивными функциями, например выражениями, полученными Бруггеманом [18]. При этих расчетах объемная концентрация отдельных фаз определяется через плотность веществ.

Измерения с применением гелиевого объемного метода показали [19], что плотность сорбированной воды в пределах необходимой для таких расчетов точности не отличается от единицы. К аналогичному заключению пришли и авторы работы [20]. Соответственно этому известно, что даже такие предельные изменения структуры воды, которые происходят при замораживании или при плавлении, изменяют плотность воды только в пределах 10%.

Несравненно существенное влияние на получаемый результат вычисления диэлектрической проницаемости структуры самой гетерогенной системы, которую представляет адсорбент, адсорбат и незаполненное пространство пор. Мы проанализировали степень этого влияния [21, 22] на форму диэлектрической изотермы (зависимость ϵ_0' от объемной концентрации адсорбата при постоянной температуре), на форму диаграмм Кола и Кола и на смещение измеряемой частоты релаксации относительно действительной частоты релаксирующей фазы. Д. Бруггеман получил аддитивные функции диэлектрической проницаемости для систем различной структуры.]

Экспериментальная проверка формул на модельных системах (сухие кристаллические порошки) показала хорошее согласие между измеренными и вычисленными значениями диэлектрической проницаемости системы по известным диэлектрическим проницаемостям фаз и их объемным концентрациям. Оказалось, например, что форма диэлектрических изотерм при неизменных свойствах фаз характеризуется наличием вогнутости по отношению к оси концентраций для систем всех структурных типов, рассмотренных Бруггеманом. Вводя комплексную диэлектрическую проницаемость в формулы Бруггемана, мы показали, что если одна из фаз обладает релаксацией дебаевского типа, то система также обнаруживает этот тип релаксации, но частота релаксации системы может отличаться от действительной частоты релаксирующей фазы. Однако для структур, которые вероятнее всего реализуются в исследуемых системах, такое смещение мало, что облегчает интерпретацию экспериментальных результатов. Другими словами, имеется основание считать измеряемую частоту релаксации системы практически совпадающей с действительной частотой релаксирующей фазы.

При исследовании диэлектрической изотермы силикагеля, сорбировавшего пары веществ, диэлектрические проницаемости которых в случае нормальной жидкости образуют ряд возрастающих значений (бензол, хлороформ, ацетон, вода), оказалось, что даже при самых малых измеряемых величинах адсорбции порядка долей монослоя диэлектрическая проницаемость системы растет пропорционально объемной концентрации и величине диэлектрической проницаемости вещества в обычном жидком состоянии (рис. 1).



Р и с. 1. Диэлектрическая проницаемость ϵ системы силикагель С-37 — сорбированный пар воды (1), ацетона (2), хлороформа (3), бензола (4) (при 20° С)

Сплошные линии — эксперимент, пунктир — расчет

Р и с. 2. Диэлектрические изотермы силикагеля К-2 (1) и цеолита NaA (2), сорбировавших воду при — 20° С

Соответствующие вычисления по формулам Бруггемана в предположении, что диэлектрические проницаемости адсорбата не отличаются от значения для обычной жидкости, показало очень хорошее согласие с опытом [11]. Однако уже из рис. 1 видно, что при больших степенях заполнения сорбционного объема намечается загиб диэлектрической изотермы в сторону уменьшения диэлектрической проницаемости самого адсорбата в области, близкой к капиллярной конденсации. Измерение диэлектрических свойств при больших адсорбциях представляет известные трудности, связанные с появлением электропроводности. Прежде всего это затрудняет определение статической диэлектрической проницаемости ϵ'_0 (при очень низких частотах), а именно эта величина дает наиболее правильное представление о процессе поляризации, так как величина ϵ'_0 не зависит от частоты поля, что вытекает из самого смысла этого параметра.

Используя экстраполяцию с применением диаграммы Кола и Кола, а также понижая температуру, мы смогли получить данные, соответствующие полному насыщению адсорбента парами воды. На рис. 2 приведены результаты, полученные по такому методу при сорбции водяного пара на силикагеле К-2 и на цеолите. При этом вполне отчетливо заметно уменьшение роста диэлектрической проницаемости при значительной степени заполнения сорбционного объема (силикагель К-2).

Таким образом, диэлектрическое поведение воды, сорбированной на силикагеле, оказалось противоположным тому, что первоначально предполагал Н. Маринеско. Сравнительно высокая поляризация (высокая диэлектрическая проницаемость) сорбированной воды при заполнении самых узких пор силикагеля может быть понята в связи с тем, что в порах электростатическая составляющая адсорбционного потенциала уменьшается вследствие нейтрализующего действия противоположных стенок. Дисперсионная же составляющая, наоборот, аддитивно увеличивается. В сумме адсорбционный потенциал в щелях возрастает, что и приводит к известному факту увеличения дифференциальной теплоты адсорбции при начальных степенях заполнения сорбционного объема. Вместе с тем свободная ориентация диполей при этих условиях обеспечивает поляризацию, соответственно близкую обычной диэлектрической проницаемости в конденсированном состоянии [23, 24].

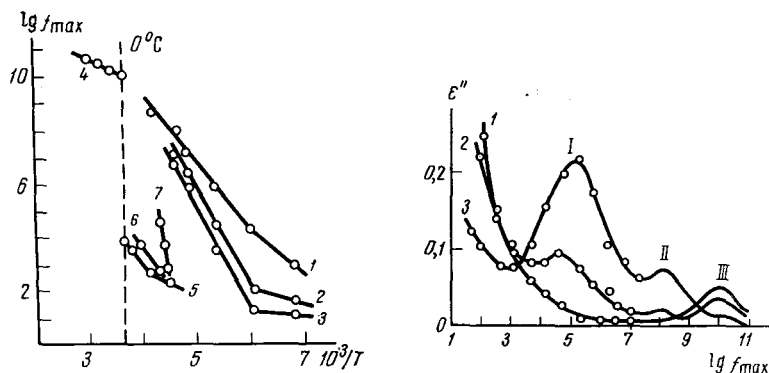
Можно ожидать, что при адсорбции воды на относительно гладких поверхностях (молотый кварц) уменьшение электростатической составляющей адсорбционного потенциала не будет иметь места и диполи будут фиксироваться. В этом случае возможно уменьшение диэлектрической проницаемости при малых степенях заполнения. Измерения, сделанные нами при сорбции ряда веществ на молотом кварце, качественно подтвердили это предположение [12].

Понижение диэлектрической проницаемости, происходящее при заполнении пор силикагеля, имеющих большой диаметр, соответствует случаю сорбции на «гладкой» поверхности с повышением роли электростатической составляющей адсорбционного потенциала и соответствующей фиксацией диполей. Такая фиксация может передаваться от предшествующего слоя к последующему и охватывать значительную часть сорбционного объема.

Количественная оценка сорбционного структурирования может быть произведена путем вычисления эффективной диэлектрической проницаемости воды, заполняющей сорбционный объем. Наши расчеты для воды, сорбированной на силикагеле КСК-2 с учетом различных возможных структур и схем расчета, привели к следующим средним значениям эффективной диэлектрической проницаемости при -20°C : мономолекулярный слой — 77, полное заполнение пор — 11. Эти значения изменяются в зависимости от величины пор силикагеля. Силикагель КСК-2, имеющий поры с наиболее вероятным диаметром 100 \AA , представляет крупнопористый образец. Силикагель С-200-1, имеющий поры $\sim 25\text{ \AA}$, является мелкопористым и, следовательно, в нем большая часть воды при полном заполнении сорбционного объема будет находиться в мелких порах, что приведет к увеличению средней эффективной диэлектрической проницаемости. Действительно, в этом случае при полном заполнении пор она возрастает до 25. Послойное дифференциальное определение диэлектрической проницаемости было бы разумно лишь при уверенности, что диэлектрическая проницаемость предшествующих слоев не меняется при появлении последующих.

Диэлектрические измерения, проведенные при различных частотах и температурах [25], позволяют находить зависимость логарифма частоты релаксационного максимума коэффициента диэлектрических потерь от обратной температуры (для удобства умножаемой на 1000). На рис. 3 приведены такие зависимости по нашим измерениям для жидкой воды, льда и воды, сорбированной на силикагеле и цеолите [26]. Аппаратурные ограничения не позволили нам на данной стадии исследования проследить ход этой зависимости для сорбированной воды в области положительных температур. Однако полученные результаты показывают, что сорбционно структурированная вода на силикагеле при сравнимых температурах имеет частоты диэлектрической релаксации на 5—6 порядков более высокие, чем обычный лед. В этом отношении она занимает промежуточную область между льдом и обычной жидкой водой. Наклон линий, приведенных на рис. 3, позволяет определить по теории абсолютных скоростей реакций энергии активации для процесса поляризации сорбированных молекул воды [27]. Эта величина для жидкой воды равна $4,0\text{ ккал/моль}$, для льда $11,4\text{ ккал/моль}$, для воды, сорбированной на силикагеле, $14,4\text{—}16,7\text{ ккал/моль}$.

Если вода и лед характеризуются наличием одного времени релаксации для определенной температуры, то сорбционно структурированная вода отличается наличием широкого распределения времен релаксации, которое можно найти из диаграмм Кола и Кола. Это естественно, так как в реальном адсорбенте имеется набор активных центров с различными адсорбционными потенциалами, да и сама масса сорбированной воды, видимо, представляет весьма дефектный кристалл (при низких температурах).



Р и с. 3. Зависимость частоты релаксации f_{\max} от температуры для воды, сорбированной на силикагеле К-2 (1—3) и на цеолите NaA (6, 7), а также для жидкой воды (4) и льда (5)

Количество адсорбированной воды (в ммоль/г): 1 — 5; 2 — 20; 3 — 50; в % от предельной адсорбции: 6 — 5,2, 7 — 43

Р и с. 4. Расположение релаксационных максимумов, связанных с наличием воды в цеолите NaA

1 — дегидратированный цеолит; 2 — цеолит, содержащий 4,6% воды; 3 — 9,3% воды от предельной адсорбции. I—III — обозначения максимумов; Приведено к температуре 20°C.

Диэлектрический метод исследования был распространен на адсорбенты с молекулярно-ситовыми свойствами. Авторы работы [17], исследуя диэлектрические свойства дегидратированного Na-анальцима, обнаружили область релаксационных диэлектрических потерь. Обширное детальное исследование диэлектрических свойств дегидратированных и гидратированных цеолитов различных типов показало ряд интересных явлений, связанных с особенностями структуры и состава этих адсорбентов [27—38]. Если в гидратированных силикагелях обнаруживался один максимум дебаевской релаксации, то, например, в гидратированном цеолите NaA обнаруживаются три таких максимума.

Располагая той же аппаратурой, что и для исследования силикагелей (диапазон частот $100—3,2 \cdot 10^6$ гц), можно было наблюдать эти максимумы при различных температурах отдельно и парами. Пользуясь тем, что частота дебаевской релаксации с понижением температуры уменьшается так, что отношение приращения логарифма частоты релаксационного максимума к приращению обратной величины абсолютной температуры остается постоянным, можно экспериментальные данные путем пересчета привести к стандартной температуре 20°C (рис. 4). Возможность фазовых переходов в сорбированном веществе при значительном изменении температуры всегда является причиной того, что экспериментаторы стремятся расширить верхнюю границу частотного диапазона для непосредственных измерений.

Босходящие ветви кривых в левой части рис. 4 соответствуют части максвелл-вагнеровской релаксации и показывают, что электропроводность (диэлектрические потери при данной частоте пропорциональны электропроводности системы) уменьшается с увеличением содержания воды. Цеолит, в отличие от силикагелей, содержит компенсирующие катионы, слабо связанные с ионами кислорода кристалла, и значительная электропроводность даже дегидратированного цеолита, видимо, обусловлена этими ионами. Можно предполагать, что молекулы воды, обладающие

свободными электронными парами, специфически взаимодействуют с катионами цеолита [39] и адсорбируются на них в первую очередь как на наиболее активных центрах. Не исключено, что такими активными центрами могут быть и дефекты решетки кристалла. В первом случае адсорбция молекул воды приведет к гидратации ионов, а во втором — к блокированию дефектов (вакантных мест).

Обе возможности объясняют отмеченный факт понижения электропроводности системы при ее гидратации. Такая интерпретация подтверждается и тем, что энергия активации для процесса электропроводности, определяемая из температурной зависимости, вначале уменьшается с увеличением адсорбции воды, как это видно из данных, приведенных ниже:

Адсорбция воды, %	от предельно	0,0	5,2	10,4	20,3	32,6	40,0
адсорбируемого	количества						
Энергия активации	электропро-	18,7	15,4	13,7	15,4	17,0	17,5
водности, ккал/моль							

Энергия активации электропроводности уменьшается до тех пор, пока в полости находится не более трех молекул воды, а затем начинает увеличиваться. Неймарк с сотр. [40] обнаружили резкое уменьшение адсорбции кислорода цеолитом NaA при преадсорбции воды в количестве, несколько большем двух молекул на полость. Видимо, этих 2—3 молекул в полости достаточно для связывания катионов или для блокирования вакансий. Если катионы или вакансии блокированы водой, то с ростом адсорбции создаются новые носители заряда (протоны воды), но одновременно уменьшается и число вакантных мест для их переходов; поэтому энергия активации электропроводности возрастает.

На рис. 4 видны три релаксационных максимума величины ϵ'' , которые обладают следующими особенностями. Максимумы, обозначенные *I* и *II*, растут с увеличением адсорбции воды в цеолите; максимум *III*, наоборот, уменьшается. Высота максимума *I* больше максимума *II*. Энергия активации для процесса поляризации в случае *I* приблизительно в 2 раза больше, чем в случае *II* (17 и 8,4 ккал/моль соответственно в сравнимых условиях). Энергия активации для процесса *I* при величине адсорбции воды на цеолите NaA, равной 5,2, 20,8, 32,6 и 43,0%, составляет соответственно 12,1, 15,0, 18,2 и 22,8 ккал/моль.

Время релаксации процесса *I* для воды, адсорбированной на цеолите NaA, как видно из рис. 3, на пять порядков больше, чем для воды, адсорбированной на силикагеле.

Имеется ряд признаков, позволяющих считать, что ни одна из релаксаций типа *I*, *II* и *III* не является максвелл-вагнеровской. Частоты, при которых они наблюдаются, довольно высоки для релаксации такого типа с учетом низких температур опыта. Диэлектрическая проницаемость ϵ' возрастает в области релаксации не более чем на 20% от наименьшего значения. При максвелл-вагнеровской же релаксации происходит возрастание ϵ' в десятки и более раз. Для выяснения природы этих релаксаций Б. А. Глазуном были выполнены дополнительные исследования при адсорбции других веществ (дейтерия, метилового спирта), а также и при изменении типа адсорбента.

Как видно из рис. 3, частоты релаксации адсорбированной на силикагеле воды располагаются между частотами релаксации обычной воды и льда. Это относится и к процессу релаксации типа *I* гидратированного цеолита NaA. Более того, значения времен релаксации обычных воды и льда несколько смещены относительно времен релаксации тяжелой воды и тяжелого льда. При адсорбции тяжелой воды вместо обычной на цеолите NaA релаксационный процесс смещается, причем величина смещения

близка к соответствующим значениям для обычной воды и льда (см. таблицу). При замене адсорбированной воды метиловым спиртом — веществом с существенно иными молекулами — релаксационный процесс в области температур и частот, где имел место релаксационный процесс *I* для адсорбированной воды, не наблюдался.

Соотношение времен релаксации D₂O и H₂O для обычной воды, адсорбированной воды (цеолит NaA, 60% адсорбции) и льда

Вещество	Обычная вода	Адсорбированная вода	Лед
Область температур, °C	10—60	—10 ÷ —50	—0,1 ÷ —33
τ_{D_2O}/τ_{H_2O}	1,3—1,2	1,7—1,8	1,8

При адсорбции воды на различных типах цеолитов (NaA, NaX и 0,6 MgO, 1 NH₄NaA) обнаружены релаксационные процессы типа *I* с близкими свойствами. При замене, например, большей части ионов Na⁺ на ионы Mg²⁺ (образец для исследования был получен от И. Е. Неймарка) при сравнимых условиях времена релаксации для процесса типа *I* увеличиваются приблизительно вдвое. Все эти факты свидетельствуют о том, что релаксация *I* есть релаксация молекул воды, первичными центрами адсорбции которой являются компенсирующие ионы цеолитного кристалла. Можно даже предположить в соответствии с представлениями О. Я. Самойлова, что адсорбированная вода в цеолите образует своеобразную гидратную оболочку этих ионов.

Согласно [40], при гидратации под действием ионов изменяется величина потенциальных барьеров между соседними возможными положениями адсорбированных молекул воды. Этот барьер шире для ионов Mg²⁺, чем для ионов Na⁺. В результате этого время пребывания молекул воды в положении равновесия вблизи ионов магния больше, чем вблизи ионов натрия. Если это время определяет и время диэлектрической релаксации, то отмеченный нами факт изменения времени релаксации для процесса типа *I* при адсорбции воды на магниевой и натриевой формах цеолита становится легко объяснимым. Адсорбированная вода, обнаруживающая релаксацию типа *I*, должна быть локализована в больших полостях цеолита. Так, оказалось, что при изучении диэлектрических свойств гидратированного цеолита Ж (цеолит был синтезирован С. П. Ждановым и предоставлен нам для исследования), который имеет только малые полости, релаксационный процесс *I* при адсорбции воды до 50% заполнения не был обнаружен.

Релаксационный процесс *III* наиболее отчетливо выражен в дегидратированном цеолите (см. рис. 4). Измерения, проведенные с использованием цеолита NaX, показали, что этот релаксационный процесс (также в дегидратированном цеолите) сохраняется, но смещается в область более высоких частот. Более радикальное изменение ионного состава цеолита (переход от натриевой формы к магниевой) показал, что релаксационный процесс *III* не обнаруживается там, где он наблюдался в NaA или NaX. Все эти факты показывают, что релаксационный процесс *III* не связан с молекулами адсорбированной воды, а связан с самими ионами цеолита.

На основании того, что подавление этой релаксации происходит не только при адсорбции воды, но и метилового спирта, молекулы которого (диаметр 3,8 Å) не могут проникать в малые полости цеолита NaA, имеющие диаметр 2,5 Å, можно прийти к заключению, что этот тип релаксации локализован в больших полостях, т. е. принадлежит ионам, расположенным в восьмигранных окнах цеолита. Действительно, известно, что

размер этих окон в цеолите NaA меньше, чем в NaX. Связь иона натрия в большом окне со своим окружением в цеолите NaA больше, чем в NaX, что и приводит к упомянутому выше изменению наблюдаемой частоты релаксации для процесса III.

Уменьшение высоты релаксационного максимума и одновременное увеличение высоты максимума для процесса II при гидратации наводят на мысль, что релаксирующие ионы изменяют время релаксации после гидратации, и релаксация типа II есть релаксация тех же ионов, но уже связанных с молекулами воды. Было найдено, что для полного подавления релаксации типа III достаточно наличия 2—3 молекул воды на одну большую полость цеолита NaA.

Экстраполяцией при помощи диаграмм Кола и Кола можно найти статическую диэлектрическую проницаемость системы цеолит — вода при разных степенях адсорбции. Полученный таким образом результат приведен на рис. 2. Как и при адсорбции на силикагеле, наблюдаемый изгиб диэлектрической изотермы может быть следствием прогрессирующего развития связей между адсорбированными молекулами воды, так как при этом будет уменьшаться вклад полярных молекул воды в общую поляризацию системы. В пользу этого предположения говорит и наблюдаемое уменьшение ширины распределения времен релаксации типа I молекул адсорбированной воды, увеличение энергии активации и возрастание энтропии активации. Это показывает, что в более структурированной системе поворот одного диполя нарушает порядок среди большего числа соседей.

Курбатов [14] впервые обнаружил, что при малых адсорбциях температурный коэффициент измеряемой диэлектрической проницаемости аэрогеля, адсорбировавшего воду или ацетон, практически равен нулю. В последующих работах ряда авторов и в наших исследованиях было установлено, при каких условиях наблюдаются положительные и отрицательные коэффициенты диэлектрической проницаемости системы адсорбент — адсорбат. Нулевой температурный коэффициент был найден для дегидратированного цеолита [33]. Положительный температурный коэффициент наблюдается в области дебаевской релаксации и максвелл-вагнеровской релаксации неоднородной системы. Отрицательный температурный коэффициент характеризует температурную зависимость статической диэлектрической проницаемости. Как оказалось, нулевой температурный коэффициент, наблюдаемый при определенных температурах, частотах и адсорбциях, возникает в результате наложения двух противоположных зависимостей: максвелл-вагнеровской и дебаевской области статической диэлектрической проницаемости. Таким образом, как особое физическое свойство адсорбированного вещества нулевой температурный коэффициент не существует.

Л и т е р а т у р а

1. А. Сент-Дьерди. Биоэнергетика. М., Физматгиз, 1960.
2. П. Привалов. Биофизика, 3, 738 (1958).
3. N. Marinsky. J. Chem. phys., 28, 53 (1931).
4. Д. Бернал, Р. Фаулер. Усп. физ. наук, 14, 586 (1934).
5. О. Самойлов. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М., Изд-во АН СССР, 1957.
6. С. Malmberg, A. Maryot. J. Res. Nat. Bur. Stand., Sect. A, 56, 1 (1956).
7. C. Collie, I. Hosted, D. Riston. Proc. Phys. Soc., 60, 145 (1948).
8. C. Smyth, C. Hitchcock. J. Amer. Chem. Soc., 54, 4631 (1932).
9. R. Auty, R. Cole. J. Chem. Phys., 20, 1302 (1952).
10. K. Cole, R. Cole. J. Chem. Phys., 9, 341 (1941).
11. И. Жиленков, И. Перский, Л. Федотова. Коллоидн. ж., 3, 537 (1937).
12. И. Жиленков. Коллоидн. ж., 4, 473 (1938).
13. И. Жиленков. Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 238.
14. Л. Курбатов. Ж. физ. химии, 24, 899 (1950).

15. *R. Mcintosh, E. Rideal, J. Snelgrove*. Proc. Roy. Soc., 208, 292 (1951).
16. *G. Ebert*. Kolloid. Z., 161, 129 (1958).
17. *R. Barrer*. Trans. Faraday Soc., 58, 156 (1962).
18. *D. Bruggeman*. Ann. Physik, 24, 636 (1935).
19. *И. Жиленков*. Записки Воронежского сельскохозяйственного ин-та, 28, 401 (1959).
20. *М. Дубинин*. Сб. «Цеолиты, их синтез, свойства и применение». М.—Л., «Наука», 1965.
21. *И. Бурак, И. Жиленков*. Сб. «Физика диэлектриков» (Труды I Всесоюзной конференции). М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 118.
22. *И. Жиленков*. Сб. «Физика диэлектриков» (Труды II Всесоюзной конференции). М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 39.
23. *Я. де-Бур*. Электронная эмиссия и явления адсорбции. М.—Л., ОНТИ, 1936.
24. *F. London*. Z. phys. Chem., 13, 222 (1930).
25. *I. Bot, V. Montagner*. Compt. rend., 233, 862 (1951).
26. *И. Жиленков*. Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 232.
27. *С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг*. Теория абсолютных скоростей реакций. М., ИЛ, 1948.
- 27а. *В. Федоров, Б. Глазун, И. Жиленков, М. Дубинин*. Изв. АН СССР, Серия хим., 1964, 1930.
28. *Б. Глазун, М. Дубинин, И. Жиленков, В. Федоров*. Сб. «Цеолиты, их синтез, свойства и применение». М.—Л., «Наука», 1965, стр. 83.
29. *Б. Глазун, И. Жиленков*. Ж. физ. химии, 40, 1364, (1966).
30. *Б. Глазун, В. Федоров, М. Дубинин, И. Жиленков*. Изв. АН СССР, Серия хим., 1966, 393.
31. *В. Федоров, Б. Глазун, М. Дубинин, И. Жиленков*. Изв. АН СССР, Серия хим., 1966, 1129.
32. *Б. Глазун, В. Федоров, М. Дубинин, И. Жиленков*. Изв. АН СССР, Серия хим., 1966, 1297.
33. *Б. Глазун, В. Федоров, И. Жиленков, М. Дубинин*. Изв. АН СССР, Серия хим., 1966, 1301.
34. *Б. Глазун, М. Дубинин, И. Жиленков*. Изв. АН СССР, Серия хим., 1966, 1668.
35. *Б. Глазун, М. Дубинин, И. Жиленков*. Изв. АН СССР, Серия хим., 1967, 977.
36. *Б. Глазун, М. Дубинин, И. Жиленков*. Изв. АН СССР, Серия хим., 1967, 982.
37. *Б. Глазун, М. Дубинин, И. Жиленков*. Изв. АН СССР, Серия хим., 1967, 987.
38. *Б. Глазун, М. Дубинин, И. Жиленков, М. Ракитянская*. Изв. АН СССР, Серия хим., 1967, 1193.
39. *А. В. Киселев*. Сб. «Цеолиты, их синтез, свойства и применение». М.—Л., «Наука», 1965, стр. 13.
40. *И. Неймарк, М. Пионтковская, А. Лукаш, Р. Тютюнник*. Сб. «Синтетические цеолиты». М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 49.

ДИСКУССИЯ

М. Ф. Ракитянская, Б. А. Глазун, И. Е. Неймарк, М. А. Понтоковская (Воронежский сельскохозяйственный институт им. К. Д. Глинки, Институт физической химии АН УССР, Киев). Как известно [1—3], при ионном обмене на цеолите NaA в первую очередь замещаются ионы Na^+ , расположенные у восьмичленных окон. Было показано [4], что диэлектрические свойства воды, адсорбированной на цеолитах, зависят от природы обменного катиона. Нами было исследовано влияние природы и расположения катионов в цеолитах на диэлектрическую релаксацию молекул адсорбированной воды. Были исследованы следующие образцы: исходный цеолит NaA и цеолит MgNaA (синтез, см. [5]) с разной степенью обмена (образец I — 32% и образец II — 60% обмена от обменной емкости). Изучение диэлектрических свойств образцов проведено при разных температурах, в широком интервале степеней заполнения, в диапазоне частот $100 - 3,2 \cdot 10^6$ *гц*. Методика работы описана в [6]. В результате были определены энергии активации процесса поляризации молекул воды (ΔU), времена релаксации (τ) и параметры распределения времен релаксации (α) [7] адсорбированных молекул воды на исследованных образцах.

При относительно низких степенях заполнения образцов I и II водой (~ 5 ммоль/г) диэлектрические свойства адсорбированной воды в этих образцах близки друг другу: ΔU равно 13,5 и 17,5 ккал/моль; для NaA величина ΔU равна 19,0 ккал/моль. При больших степенях гидратации (~ 9 ммоль/г) диэлектрические свойства воды, адсорбированной на образце I, резко отличаются от свойств воды, адсорбированной на образце II: ΔU равно 14,5 и 24,8 ккал/моль; для NaA значение ΔU равно 22,0 ккал/моль. Эти факты показывают, что при низких степенях гидратации диэлектрические свойства адсорбированной воды определяются ионами, находящимися у восьмичленных окон. У образца I все ионы Na^+ , связанные с восьмичленными окнами цеолита, замещены на ионы Mg^{2+} [8].

При больших степенях заполнения адсорбционного объема наблюдается другая картина. Если бы свойства адсорбированной воды при больших степенях заполнения определялись исключительно ионами, находящимися в шестичленных окнах, мы должны были бы обнаружить одинаковые диэлектрические свойства воды, адсорбированной на цеолите NaA и на образце I. Если бы эти свойства определялись только ионами, связанными с восьмичленными окнами, диэлектрические свойства воды, адсорбированной на цеолитах MgNaA с разной степенью обмена, должны были бы совпадать. По-видимому, при больших степенях гидратации диэлектрические свойства адсорбированной воды определяются как молекулами, взаимодействующими с ионами, локализованными в шестичленных окнах, так и молекулами, взаимодействующими с ионами, находящимися в восьмичленных окнах. Возможно взаимодействие молекул воды и с другими элементами структуры цеолита.

При еще больших величинах адсорбции для образца I величина ΔU возрастает (при 13,2 ммоль/г $\Delta U = 15,5$ ккал/моль, а при 16,7 ммоль/г $\Delta U = 19,5$ ккал/моль). Это, вероятно, указывает на структурирование адсорбированной воды в полостях цеолита.

Л и т е р а т у р а

1. D. W. Breck, W. G. Eversole, R. M. Milton, T. B. Reed, T. L. Thomas. J. Amer. Chem. Soc., 78, 5963 (1956).
2. G. T. Kerr. J. Phys. Chem., 66, 227 (1962).
3. И. Е. Неймарк. Изв. АН СССР, Серия хим., 1965, 959.
4. Б. А. Глазун, М. М. Дубинин, И. В. Жиленков, М. Ф. Ракитянская. Изв. АН СССР, Серия хим., 1967, 1193.
5. М. А. Пионтковская, И. Е. Неймарк, Р. С. Тютюнник, А. Е. Лукаш, М. А. Ланцова. Укр. хим. ж., 31, 761 (1965).
6. В. М. Федоров, Б. А. Глазун, И. В. Жиленков, М. М. Дубинин. Изв. АН СССР, Серия хим., 1964, 1930.
7. K. S. Cole, R. H. Cole. J. Chem. Phys., 9, 341 (1941).
8. И. Е. Неймарк, М. А. Пионтковская, А. И. Растрененко, Г. С. Ша-меко, В. Г. Ильин, А. М. Еременко, С. Н. Антоновская. Сб. «Цеолиты, их синтез, свойства и применение». М., «Наука», 1965.

Э. Г. Некрасова (Воронежский сельскохозяйственный институт им. К. Д. Глинки). Количественная оценка различия структур адсорбированной воды и обычной воды возможна путем сравнения их «факторов корреляций» g , учитывающих взаимодействие молекул на малых расстояниях и зависящих от структуры жидкостей.

Фрелих [1], исходя из весьма общих соображений, нашел связь между диэлектрической проницаемостью вещества ϵ и характеристиками его молекул, выражающуюся уравнением

$$\left(\frac{kT}{4\pi N_A} \right) V_m (\epsilon - \epsilon_\infty) (2\epsilon + n^2) \epsilon^{-1} = g\mu^2,$$

где V_m — молекулярный объем жидкости; μ — дипольный момент молекулы в конденсированной фазе, k , T , N_A и n имеют обычные значения. В кирквудовском приближении

$$g = 1 + z \overline{\cos \gamma},$$

где z — координационное число; $\overline{\cos \gamma}$ — средний косинус угла между соседними молекулами. Оценка этих величин [2, 3] для обычной воды приводит к значениям $g = 2,5 \div 2,75$ при 0—90° С; соответственно угол преимущественной ориентации между молекулами колеблется в пределах 60—70°, т. е. наблюдается тенденция к параллельной ориентации соседних диполей воды.

Для возможности применения формулы Фрелиха к адсорбированной воде необходимо определить статическую диэлектрическую проницаемость адсорбированной воды ϵ_s на основании величин ϵ' и ϵ'' системы силикагель — адсорбированная вода — пар. В первом приближении это можно сделать по формулам Бруггемана, связывающим ϵ гетерогенной системы с ϵ компонент и их объемными концентрациями.

Диэлектрическая проницаемость адсорбированной воды оказывается при расчете по Бруггеману меньше величины ϵ для обычной воды, причем она уменьшается с ростом адсорбции. Это связано с изменением структуры воды при адсорбции под влиянием активных центров на поверхности адсорбента.

Структурирование воды, по-видимому, возрастает с увеличением адсорбции. В первых слоях воды структура определяется поверхностью адсорбента, в последующих слоях важную роль играет взаимное влияние адсорбированных слоев молекул. На структурирование адсорбированной воды сильно влияет диаметр пор адсорбента. В крупнопористых силикагелях структурирование больше, чем в среднепористых, что может быть связано с дезориентирующим влиянием диполей, адсорбированных на противоположных стенках пор.

Вернемся теперь к уравнению Фрёлиха в применении к адсорбированной воде. Молярный объем этой воды, по-видимому, мало отличается от нормального значения [4]; вероятно, значения ϵ_∞ и n , определяемые атомной и электронной поляризациями (которые вряд ли сильно изменяются в адсорбционном поле), также близки к их значениям у обычной воды. Дипольный момент μ хотя, несомненно, и изменяется при адсорбции, однако можно думать, что это изменение невелико. Поэтому в первом приближении надо считать, что основную роль в изменении ϵ при адсорбции играет фактор корреляции g . Другими словами, при адсорбции изменяется не столько величина, сколько ориентация дипольного момента молекул адсорбата.

Учитывая все сказанное, мы получим для g сорбционно структурированной воды значения от 1,4 до $\sim 0,3$.

Значения $g > 1$ получены для столь малых концентраций, где само понятие ϵ для адсорбированной воды теряет физический смысл. Дальнейшее же уменьшение g от 1 до 0,3 связано с тем, что вместо беспорядочной ориентации дипольных молекул в первых слоях ($g \approx 1$, неоднородная поверхность) в последующих слоях проявляется тенденция к преимущественной антипараллельной ориентации дипольных молекул воды.

Оценим теперь величину угла ϕ преимущественной ориентации молекул воды в адсорбированном состоянии по сравнению с ориентацией в обычной воде. Если следовать модели Попла [5], предположившего возможность «искривления» водородных связей, т. е. отклонение этих связей от линии O—O, то

$$\overline{\cos \gamma} = \cos \phi \cos \delta = \cos \phi \cdot L \left(\frac{W_0}{kT} \right),$$

где δ — среднестатистическое отклонение от преимущественной ориентации; L — функция Ланжевена. Величина $\cos \delta$ была рассчитана с помощью потенциала Липцинкота [6]. В результате оказалось, что угол ϕ равен ~ 90 — 105° в зависимости от значения числа z (4 или 8). Для обычной воды $\phi = 60$ — 70° . Таким образом, молекулы воды, адсорбированные на силикагеле, обладают большей антипараллельной ориентацией, чем молекулы обычной воды.

Л и т е р а т у р а

1. Г. Фрёлих. Теория диэлектриков. М., ИЛ, 1960.
2. А. Е. Луцкий, С. А. Михайленко. Сб. «Водородная связь». М., «Наука», 1964.
3. А. Е. Луцкий, С. А. Михайленко. Ж. физ. химии, 38, 6 (1964).
4. И. В. Жиленков. Зап. Воронежского сельскохозяйственного института, 2, 28, 401 (1959).
5. J. Pople. Proc. Roy. Soc., A205, 163 (1961).
6. E. R. Lippincott, R. Schroeder. J. Chem. Phys., 23, 1131 (1955).

Ф. Л. Лапинский, В. М. Федоров, Б. А. Глазун (Воронежский сельскохозяйственный институт им. К. Д. Глинки). При изучении диэлектрических свойств шабазита Дюкро [1] обнаружил распределение времен релаксаций, т. е. распределение величины τ , которое не соответствовало ни распределению Гаусса [2], ни распределению Кола и Кола [3]. Это, возможно, связано с вытянутой формой адсорбционной полости шабазита и, следовательно, с анизотропией поля полости, а также с энергетической гетерогенностью центров адсорбции. Распределение времен релаксации адсорбированных цеолитом NaA молекул воды также было описано в работах [4, 5]. Это распределение может быть описано с помощью полуэмпирической функции распределения Кола и Кола. Было отмечено, что с уменьшением содержания воды ширина распределения увеличивается. На основании этого было сделано предположение, что распределение в этом случае связано с энергетической гетерогенностью активных центров адсорбции.

Определение параметров $(1 - \alpha)$ для функции распределения Кола и Кола обычно производится из круговых диаграмм Кола и Кола. Однако, если кроме рассматриваемого релаксационного процесса в этой же области имеют место максвелл-вагнеровские потери, что изменяет диэлектрическую проницаемость, то величину $(1 - \alpha)$ можно получить из угла наклона линейного участка зависимости логарифма фактора потерь от логарифма частоты электрического поля. Зная параметр $(1 - \alpha)$, можно [6] вычислить параметр β в зависимости от распределения Фосса — Кирквуда [7]. Параметр β входит также в уравнение

$$\varepsilon'' = \varepsilon''_{\max} \operatorname{sech} \left[\beta \ln \frac{\omega_{\max}}{\omega} \right], \quad (1)$$

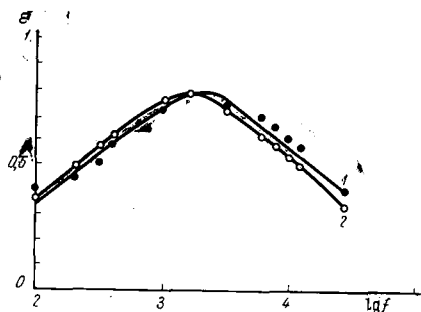
где ε''_{\max} — максимальное значение фактора потерь в релаксационном процессе; ω — циклическая частота электрического поля; ω_{\max} — частота, при которой наблюдается максимум потерь.

Кривые зависимости ε'' от частоты, вычисленные по уравнению (1), дают достаточно хорошее совпадение с экспериментальными данными. На рисунке приведены также кривые для цеолита, содержащего 15% D₂O от предельного адсорбированного количества. Поэтому можно использовать функцию распределения Кола и Кола [3] для вычисления времен релаксаций τ_1 и τ_2 , между которыми лежит основная часть времен релаксаций в рассматриваемых случаях, т. е. $\tau_1 < \tau < \tau_2$.

В соответствии с теорией абсолютных скоростей реакций время релаксации может быть выражено через энтропию активации ΔS и энергию активации ΔU , и поэтому распределение времен релаксаций может быть связано с распределением величин ΔS и ΔU . Следовательно,

$$\begin{aligned} \tau_1 &= \left(\frac{h}{kT} \right) \cdot \exp \left(\frac{-\Delta S}{R} \right) \cdot \exp \left(\frac{\Delta U}{RT} \right), \\ \tau_2 &= \left(\frac{h}{kT} \right) \cdot \exp \left[\frac{-(\Delta S + \Delta S')}{R} \right] \cdot \exp \left[\frac{(\Delta U + \Delta U')}{RT} \right], \end{aligned} \quad (2)$$

где $\Delta S'$ — ширина интервала, внутри которого равномерно распределена величина ΔS ; $\Delta U'$ — ширина интервала, внутри которого равномерно распределена величина ΔU ; k , h и R имеют обычный смысл. Величины $\Delta S'$ и $\Delta U'$ могут быть определены из графика зависимости $\ln \tau_2 / \tau_1$ от T^{-1} . Для цеолита, содержащего 15% D₂O, величины $\Delta S'$ и $\Delta U'$ соответственно равны 90,8 кал/град·моль и 34 ккал/моль, для 30% D₂O 134,5 кал/град·моль и 45,5 ккал/моль; для 60% D₂O 337,0 кал/град·моль и 98,5 ккал/моль. Наконец, для цеолита, содержащего 60% H₂O, эти величины равны 45,7 кал/град·моль и 26,6 ккал/моль. Отличие величины $\Delta S'$



Зависимость ε'' от логарифма частоты для цеолита NaA, содержащего 15% D_2O , при 233° K

1 — экспериментальная кривая; 2 — расчет по формуле (1)

от нуля связано, по-видимому, с тем, что степень упорядоченности окружения релаксирующей молекулы в разных полостях будет различной. Это различие зависит от степени заполнения цеолита адсорбатом и может быть связано с тем, что статистически распределенные в больших окнах ионы натрия образуют различные, энергетически неэквивалентные конфигурации.

Л и т е р а т у р а

1. P. Ducros. Bull. Soc. franc. Miner. Crist., 83, 123 (1960).
2. K. Wagner. Ann. Phys., 40, 817 (1913).
3. K. Cole, R. Cole. J. Chem. Phys., 9, 341 (1941).
4. В. М. Федоров, Б. А. Глазун, И. В. Жиленков, М. М. Дубинин. Изв. АН СССР, Серия хим., 1964, 1930.
5. В. М. Федоров, Б. А. Глазун, И. В. Жиленков, М. М. Дубинин. Изв. АН СССР, Серия хим., 1966, 1129.
6. C. Böttcher. Theory of Electric Polarisation. Amsterdam, Elsevier, 1952.
7. R. Fuoss, P. Kirkwood. J. Amer. Chem. Soc., 69, 385 (1941).

Ф. М. К у н и (Научно-исследовательский институт физики Ленинградского государственного университета им. А. А. Жданова). При описании электрических свойств полярных сред, как известно, существенную роль играют такие понятия, как вектор поляризации \mathbf{p}_0 и диэлектрическая восприимчивость κ_0 . Обычно эти понятия относятся к макроскопическим, «физически бесконечно малым» элементам объема, в пределах которых свойства системы предполагаются однородными. В поверхностных слоях, однако, свойства меняются уже на расстояниях порядка молекулярных размеров, а предположение о локальной однородности не имеет места. Это значит, что понятия вектора поляризации и диэлектрической восприимчивости должны вводиться как локальные. Так, вектор локальной поляризации $\mathbf{p}(\mathbf{r}_1)$ можно определить соотношением

$$\mathbf{p}(\mathbf{r}_1) = p \int \rho(1) \mathbf{1}_v d1_v, \quad (1)$$

где $\rho(1)$ — одночастичная функция распределения; $\mathbf{1}_v$ — единичный вектор вдоль дипольного момента молекулы; p — абсолютная величина этого дипольного момента. Тогда g диэлектрическую восприимчивость, точнее, тензор диэлектрической восприимчивости $\hat{\kappa}(\mathbf{r}_1)$, можно определить как множитель пропорциональности между вектором локальной поляризации $\mathbf{p}(\mathbf{r}_1)$ и вектором напряженности \mathbf{E} электрического поля в объемной фазе, прилегающей к поверхностному слою, по следующей формуле:

$$\mathbf{p}(\mathbf{r}_1) = \hat{\kappa}(\mathbf{r}_1) \mathbf{E} \quad (2)$$

(точка обозначает внутреннее произведение). В предельном случае, когда расстояние h_1 от точки \mathbf{r}_1 до граничной поверхности становится бесконечно большим, соотношение (2) переходит в обычное соотношение

$$\rho_0 = \kappa_0 \varepsilon. \quad (3)$$

Вычисление вектора локальной поляризации $\mathbf{p}(\mathbf{r}_1)$ или, что равносильно, тензора диэлектрической восприимчивости $\hat{\kappa}(\mathbf{r}_1)$ является одной из задач теории поверхностных явлений. Из развиваемой нами с А. И. Русановым асимптотической теории поверхностных слоев можно получить формулу, описывающую поведение тензора диэлектрической восприимчивости $\hat{\kappa}(\mathbf{r}_1)$ в плоском поверхностном слое полярной жидкости или газа на больших расстояниях h_1 от граничной поверхности.

Эта формула имеет вид

$$\begin{aligned} \kappa_T(\mathbf{r}_1) = \kappa_0 + h_1^{-3} & \left[\frac{(\varepsilon'_0 - 1)}{(\varepsilon'_0 + \varepsilon_0)} - \frac{\varepsilon_0 - 1}{2\varepsilon_0} \right] \times \\ & \times \left\{ \left[\frac{\rho_0^2 x_0 p^2}{48\pi\varepsilon_0} \right] \left(\frac{\partial \varepsilon_0}{\partial \rho_0} \right) + \frac{\pi p^2 \varepsilon_0 v_0}{30} \right\} + O(h_1^{-4}), \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \kappa_N(\mathbf{r}_1) = \kappa_0 + h_1^{-3} & \left[\frac{(\varepsilon'_0 - 1)}{(\varepsilon'_0 + \varepsilon_0)} - \frac{(\varepsilon_0 - 1)}{2\varepsilon_0} \right] \times \\ & \times \left\{ \left[\frac{\rho_0^2 x_0 p^2}{48\pi\varepsilon_0} \right] \left(\frac{\partial \varepsilon_0}{\partial \rho_0} \right) - \frac{\pi p^2 \varepsilon_0 v_0}{15} \right\} + O(h_1^{-4}). \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь $\kappa_T(\mathbf{r}_1)$ и $\kappa_N(\mathbf{r}_1)$ — тангенциальная и нормальная составляющие тензора диэлектрической восприимчивости; ρ_0 , x_0 и ε_0 — соответственно число молекул в единице объема, изотермическая сжимаемость и диэлектрическая проницаемость однородной фазы, прилегающей к поверхностному слою; ε'_0 — диэлектрическая проницаемость однородной части адсорбента; v_0 — некоторая постоянная, которая описывает зависимость одночастичной функции распределения в однородной фазе, прилегающей к поверхностному слою, от напряженности электрического поля.

Из (4) и (5) непосредственно следует, что плоский поверхностный слой полярной жидкости или газа анизотропен в отношении своих электрических свойств. Действительно, из (4) и (5) вытекает, что вектор локальной поляризации $\mathbf{p}(\mathbf{r}_1)$ в поверхностном слое не совпадает по направлению с вектором напряженности электрического поля.

И. В. Жиленков (Воронежский сельскохозяйственный институт им. К. Д. Глинки). На пути развития исследований диэлектрических свойств вещества в адсорбированном состоянии существуют затруднения, аналогичные тем, которые здесь обсуждались в связи с описанием процесса адсорбции на молекулярном уровне.

Если связь непосредственно измеряемой диэлектрической проницаемости с дипольным моментом и структурными особенностями молекул нормальной жидкости или простого кристалла установлена достаточно хорошо, то для граничного слоя эта задача не решена. Это связано с отсутствием определенных представлений о характере внутреннего поля, действующего на диполь в адсорбционном слое. Однако Ф. М. Куни продемонстрировал интересный расчет, имеющий целью восполнить отмеченный пробел.

Другая трудность связана с макроскопической гетерогенностью исследуемых систем и, следовательно, с необходимостью пересчета измеряемой величины диэлектрической проницаемости. Хотя в настоящее время и существуют необходимые для этого соотношения, но каждое из них пригодно для вполне определенного типа гетерогенности, который не всегда легко установить.

Несколько лучше обстоит дело с измерением времени диэлектрической релаксации. Есть основания считать, что непосредственно измеряемое время релаксации системы адсорбент — адсорбат мало отличается от действительного времени релаксации адсорбата (если адсорбент при данных условиях не релаксирует).

Существуют и трудности методического характера, особенно возрастающие при работе в области дециметровых и сантиметровых волн.

ПОВЕРХНОСТЬ И ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

ПОВЕРХНОСТЬ И ПОРИСТОСТЬ АДсорбЕНТОВ

М. М. ДУБИНИН

Институт физической химии АН СССР, Москва

Понятие об удельной поверхности и пористости адсорбентов не являются отвлеченными. Они выражаются величинами или отвечающими им функциями распределения, которые пытаются определить или оценить. Как правило, методы измерения бывают не прямые, а представляют собой результаты применения теоретических или полуэмпирических уравнений к непосредственным результатам опытов обычно по адсорбции, капиллярной конденсации или вдавливанию ртути. Поэтому физическая реальность вычисляемых параметров адсорбентов, таких, как удельная поверхность, объем пор и их распределение, в первую очередь зависит от соответствия действительности исходных положений теоретической трактовки наблюдаемых явлений. Это соответствие определяется не только степенью приближения принятой в каждой теории модели, но и областью применимости отвечающего ей механизма процесса.

Как уже упоминалось, основными источниками информации об удельных поверхностях и пористости твердых тел, особенно таких, как адсорбенты и катализаторы, являются экспериментальные данные по равновесной физической адсорбции, капиллярной конденсации паров и вдавливанию ртути. Для вычисления параметров адсорбентов по непосредственным результатам опытов необходимы допущения по крайней мере об основных чертах механизмов этих процессов. Если для начала не вдаваться в детали, то для физической адсорбции следует рассматривать две характерные схемы заполнения адсорбционного поля.

Первой схеме соответствует последовательное образование адсорбционных слоев, т. е. послойное заполнение поверхности адсорбента адсорбированными молекулами (мономолекулярная и полимолекулярная физическая адсорбция). Эта схема справедлива для адсорбентов, радиусы кривизны поверхности которых относительно велики по сравнению с размерами молекул.

Второй схеме отвечает адсорбция в порах, имеющих линейные размеры, соизмеримые с размерами адсорбируемых молекул. Такие поры в дальнейшем мы будем называть микропорами. Весь объем столь мелких пор представляет собой пространство, в котором проявляется действие адсорбционных сил. В результате энергия адсорбции и адсорбционные потенциалы в микропорах существенно повышены по сравнению с соответствующими величинами для адсорбции на поверхности со значительно

большими радиусами кривизны. Так как во всем пространстве микропор существует адсорбционное поле, то теряет физический смысл представление о послойном заполнении поверхности. Для адсорбции в микропорах характерно объемное заполнение их адсорбционного пространства (объемное заполнение микропор).

Капиллярная конденсация паров и вдавливание ртути представляет собой близкие по физической природе капиллярные явления. Причиной заполнения пор (более крупных, чем микропоры) при капиллярной конденсации является образование (в результате практически полного смачивания стенок пор, покрытых адсорбционными пленками) вогнутых менисков жидкости с пониженными давлениями насыщенных паров над ними. Жидкая ртуть не смачивает стенок пор. Поэтому заполнение пор, в которых ртуть образует выпуклые мениски жидкости, происходит только под воздействием внешнего давления. При капиллярной конденсации давление пара над адсорбентом, а при вдавливании ртути — внешнее гидростатическое давление определяют заполнение пор конденсированной фазой. В обоих случаях определяющее значение имеют поверхностное натяжение и краевой угол смачивания. Очевидно, для микропор представление о менисках жидкости теряет свой физический смысл, и заполнение столь мелких пор не может быть обязано рассматриваемым капиллярным процессам.

В дальнейшем все эти явления будут проанализированы более подробно с соответствующими литературными ссылками. Но на основании изложенных общих соображений уже следует, что области применимости схем или механизмов явлений, используемых для определения интересующих нас параметров адсорбентов, зависят от разновидностей пор, образующих пористую структуру адсорбента. Поэтому целесообразно классифицировать поры адсорбентов и сами пористые адсорбенты на структурные типы на основании механизмов протекающих в порах адсорбционных и капиллярных явлений. При таком подходе существенно облегчается выбор методов для определения параметров пористой структуры и в частности удельной поверхности адсорбентов.

РАЗНОВИДНОСТИ ПОР АДсорбЕНТОВ И ИХ СТРУКТУРНЫЕ ТИПЫ

Поры адсорбентов и катализаторов представляют собой пустоты или полости в твердых телах, обычно сообщающиеся друг с другом. Их форма и размеры разнообразны и различны и в значительной степени определяются природой и способом получения адсорбентов или катализаторов. Наиболее характерные примеры будут приведены ниже.

Линейные размеры пор с любой формой сечения могут быть охарактеризованы отношением площади нормального сечения поры F к ее периметру π . Это отношение имеет размерность длины и называется гидравлическим радиусом:

$$r_h = \frac{F}{\pi}. \quad (1)$$

Впервые такая общая характеристика линейных размеров пор адсорбентов применена Плаченовым [1] при исследовании их по методу вдавливания ртути. Недавно Брунауер [2] воспользовался этим понятием для выражения линейных размеров пор, определяемых из опытов по капиллярной конденсации. Обычно пользуются так называемым эффективным или эквивалентным радиусом пор r , равным удвоенному гидравлическому радиусу [1]:

$$r = \frac{2F}{\pi}. \quad (2)$$

По признаку размеров пор, в основном определяющих механизм происходящих в них адсорбционных и капиллярных явлений, поры адсорбентов целесообразно разделить на следующие три основные разновидности, наиболее ярко выраженные в пористых углеродных адсорбентах, обладающих полимодальным распределением объема пор по эффективным радиусам [3, 4].

1. Наиболее крупные поры или макропоры, эффективные радиусы которых превышают 1000—2000 Å. Нижняя граница размеров макропор является практическим пределом достижимого в обычной адсорбционной аппаратуре заполнения пор по механизму капиллярной конденсации из-за чрезвычайно малых скоростей сорбции при значениях равновесных относительных давлений, весьма близких к единице. Однако опыты вдавливания ртути позволяют определить объем макропор, их распределение по размерам и поверхность, т. е. основные параметры макропор.

2. Поры средних размеров, или переходные поры, которые могут быть объемно заполнены по механизму капиллярной конденсации паров. Их нижняя граница отвечает эффективным радиусам 15—16 Å и является пределом применимости уравнения Кельвина [5, 6]. Верхняя граница размеров переходных пор простирается до 1000—2000 Å. Линейные размеры переходных пор много больше размеров адсорбируемых молекул. На поверхности этой разновидности пор происходит моно- и полимолекулярная адсорбция, завершающаяся в области более высоких равновесных относительных давлений объемным их заполнением оживленным паром по механизму капиллярной конденсации. Вдавливание ртути также приводит к заполнению в принципе всего объема переходных пор. Исследования адсорбции, капиллярной конденсации паров и вдавливания ртути позволяют получить информацию о следующих параметрах переходных пор: их объеме, распределении объема по эффективным радиусам и о поверхности этой разновидности пор.

3. Наиболее мелкие поры, или микропоры, линейные размеры которых соизмеримы с размерами адсорбируемых молекул. Эффективные радиусы микропор обычно существенно меньше 15 Å. Как уже отмечалось, для заполнения микропор характерен объемный механизм: представления о послойном заполнении и о поверхности микропор теряют физический смысл [5—8]. Параметрами микропористой структуры являются константы уравнения адсорбции теории объемного заполнения микропор: предельный объем адсорбционного пространства или объем микропор и константа B , связанная с размерами микропор, имеющими определяющее значение для адсорбции.

Независимый метод рассеивания рентгеновских лучей под малыми углами позволяет непосредственно оценить эффективные радиусы микропор (радиусы инерции) и их относительный объем [9, 10]. Данные по адсорбции и малоугловому рассеянию для углеродных адсорбентов находятся в хорошем соответствии друг с другом [9, 10].

Изложенная классификация пор адсорбентов по размерам в основном связана с механизмом протекающих в них адсорбционных и капиллярных явлений. Поэтому целесообразна классификация по этому же признаку собственно адсорбентов и катализаторов при учете предельного случая адсорбентов, кривизна поверхности которых пренебрежимо мала. Поэтому можно считать, что существуют следующие структурные типы адсорбентов и катализаторов [11]: непористые, макропористые, переходнопористые и микропористые.

Примеры непористых реальных адсорбентов будут рассмотрены ниже. К макропористому типу принадлежат адсорбенты для газовой хроматографии и некоторые катализаторы органического синтеза с удельной поверхностью, не превышающей нескольких квадратных метров на 1 г и с размерами пор порядка десятков тысяч ангстрем. Примерами переходно-

пористых адсорбентов служат относительно крупно- и однороднопористые стекловидные силикагели и некоторые адсорбенты окисного типа с эффективными радиусами пор, размеры которых колеблются от 40 — 50 до сотен ангстрем. Микропористыми адсорбентами являются дегидратированные кристаллы синтетических и природных цеолитов, некоторые пористые стекла и отдельные образцы активных углей с пренебрежимо малым развитием макро- и переходных пор.

Адсорбенты и катализаторы смешанных структурных типов могут содержать по две или все три разновидности пор. Примерами последних является большинство активных углей. К смешанному микро-переходнопористому типу относятся тонкопористые силикагели и алюмогели [12]. Многие природные адсорбенты принадлежат к другому смешанному структурному типу макро-переходнопористых адсорбентов.

Объектами дальнейшего рассмотрения в настоящем докладе служат дисперсные и пористые твердые тела, большую часть которых составляют адсорбенты и катализаторы. В дальнейшем изложении будут анализироваться конкретные пути получения информации об их свойствах на основании адсорбционных и капиллярных явлений. Поэтому во избежание многочисленных повторений все эти тела будут условно называться адсорбентами.

УДЕЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ АДсорбЕНТОВ

По определению удельная поверхность адсорбента есть поверхность единицы его массы. Она обычно выражается в квадратных метрах на 1 г. В настоящее время со всей определенностью можно утверждать, что понятие удельной поверхности имеет физический смысл только для адсорбентов, не обладающих микропорами, т. е. для непористых, макропористых и макро-переходнопористых адсорбентов.

Методы теоретического анализа экспериментальных данных по адсорбционным и капиллярным явлениям разделяются на две группы. К первой группе принадлежат те из них, которые позволяют определить количество адсорбированного вещества для единицы массы адсорбента, необходимое для образования сплошного мономолекулярного слоя, или так называемой емкости монослоя. Вычисление удельной поверхности требует допущения о площади, занимаемой молекулой в сплошном мономолекулярном слое, т. е. о величине «молекулярной площадки». Методы второй группы непосредственно приводят к определению удельной поверхности адсорбентов.

Рассмотрим вначале методы первой группы. Если a_m — емкость монослоя (в ммоль/г) и ω — молекулярная площадка (в Å²), то удельная поверхность адсорбента s (в м²/г) выразится уравнением

$$s = 6,02a_m\omega. \quad (3)$$

Первый подход Эммета и Брунауэра [13] к оценке a_m был основан только на общих соображениях о полимолекулярной физической адсорбции. Характеристическая точка B перехода крутого начального участка кривой изотермы низкотемпературной адсорбции азота в более пологий, почти прямолинейный участок, была истолкована как образование сплошного мономолекулярного слоя. Основанием для этого являлось предположение о том, что энергия адсорбции для первого мономолекулярного слоя существенно больше энергии адсорбции для последующих адсорбционных слоев. В этом полужемпирическом подходе заключалось основное решение. Все дальнейшее развитие метода по существу свелось к более точному определению положения точки B .

С первого взгляда может показаться, что применение уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра, соответствующего идеальной локализованной мономолекулярной адсорбции, для анализа экспериментальных данных по равновесной физической адсорбции паров может дать непосредственный ответ на вопрос о величине емкости монослоя. Однако это уравнение находится в плохом соответствии с результатами опытов для непористых и крупнопористых адсорбентов. Рядом авторов (см., например, [14]) были описаны случаи удовлетворительной применимости уравнения Ленгмюра вплоть до высоких равновесных давлений для микропористых адсорбентов — в основном активных углей, для которых характерен I тип изотерм по классификации Брунауэра [15]. Однако здесь мы встречаемся только с формальным описанием уравнением Ленгмюра кривой, характеризующейся предельной адсорбцией, приближенно соответствующей объемному заполнению микропор. Хорошая применимость уравнения Ленгмюра к адсорбции *n*-пентана на цеолите NaX в области относительно малых заполнений [16] в интервале температур 180—270° С не имеет отношения к определению удельной поверхности.

Существенным этапом в развитии метода определения емкости монослоя явилась разработка основ теории полимолекулярной физической адсорбции на однородных поверхностях (теория БЭТ) [17]. Эту теорию обычно рассматривают как развитие идей Ленгмюра об идеальной локализованной адсорбции [14] для полимолекулярной физической адсорбции. Уравнение изотермы теории БЭТ для адсорбции в неограниченном пространстве пор адсорбционным пространством имеет вид

$$a = \frac{a_m ch}{(1-h)[1+(c-1)h]}, \quad (4)$$

где a_m — величина адсорбции, отвечающая образованию статистического монослоя; c — константа, связанная с «чистой» теплотой адсорбции для первого адсорбционного слоя; $h = p/p_s$ — равновесное относительное давление. В дальнейшем это уравнение было распространено на случай пористых адсорбентов, когда адсорбция ограничена образованием n адсорбционных слоев [18], и приняло вид

$$a = \frac{a_m ch}{1-h} \left(\frac{1-(n+1)h^n + nh^{n+1}}{1+(c-1)h - ch^{n+1}} \right). \quad (5)$$

Уравнение (4) при $h \ll 1$ и $c \gg 1$, а уравнение (5) при $n = 1$ и любых значениях c сводится к уравнению типа Ленгмюра

$$a = \frac{a_m ch}{1+ch}. \quad (6)$$

В зависимости от величины константы c уравнение (4) выражает II тип изотермы адсорбции с выпуклым и III тип с вогнутым начальными участками (по классификации Брунауэра [15]). Однако только изотермы II типа при достаточно больших значениях c , характерных для низкотемпературной адсорбции, приводят к надежным значениям a_m .

Из-за весьма упрощенной модели адсорбции, вычисляемые на основании уравнения (4) термодинамические функции (теплоты и энтропии адсорбции) находятся только в полуколичественном соответствии с определяемыми из опытных данных. Уравнение (4) количественно описывает адсорбцию в весьма узком интервале равновесных давлений, обычно от 0,05 до 0,35 для низкотемпературной адсорбции. Вычисляемые величины адсорбции для более высоких относительных давлений сильно преувеличены, например, в 2—3 раза по сравнению с опытными для адсорбции азота и воды на анатазе в интервале $p/p_s = 0,8 \div 0,95$ [19].

В общем случае уравнение (4) не передает в сколь-либо удовлетворительном приближении температурную зависимость адсорбции. В результате оно в основном выражает аналитический метод определения положения точки B , т. е. емкости монослоя [14]. В этом случае требуется значительно меньше экспериментальных точек изотермы, чем для графического метода нахождения положения точки B . Среднее значение для 68 адсорбентов отношений величин a_m , определенных по уравнению (4) и графически по точке B для низкотемпературной адсорбции азота, составляет 1,03 при частных отклонениях от средних величин, превышающих в отдельных случаях $\pm 25\%$.

Очевидно, уравнение (5) соответствует пористым адсорбентам. Однако на практике при его применении для адсорбции азота при -196°C на непористых адсорбентах получаются значения n от 3 до 5 [14] при существенном расширении интервала применимости по сравнению с уравнением (4). В результате повышается надежность определения a_m , так как уравнения (4) и (5) при $n > 3$ приводят к совпадающим величинам a_m . В итоге уравнение (5) дополняет уравнение (4) в смысле аналитического метода определения положения точки B [14]. При малых значениях n , стремящихся к единице, уравнение (5) становится тождественным уравнению Ленгмюра (6) и в таком случае формально описывает изотермы адсорбции для микропористых адсорбентов на чисто эмпирической основе.

Еще менее теоретически обоснованным является уравнение Хюттига для изотерм полимолекулярной физической адсорбции [20], имеющее вид

$$a = \frac{a_m c_0 h}{1 + c_0 h} (1 + h). \quad (7)$$

Согласно этому уравнению, при $h = 1$ образуется не больше двух монослоев. Поэтому, в отличие от уравнения (4), оно приводит к значительно заниженным величинам адсорбции при высоких равновесных давлениях по сравнению с экспериментальными величинами адсорбции. В зависимости от величины константы c уравнения (4), вычисляемые по (7) емкости монослоев, на 2—20% больше определяемых по уравнению БЭТ. При $c \geq 100$ это различие не превышает 10%. Только в отдельных случаях плохой применимости уравнения (4) уравнение (7) позволяет приближенно оценить величины a_m .

Для вычисления удельных поверхностей по определенным емкостям монослоев в соответствии с формулой (3) необходимо знать молекулярные площадки для адсорбируемых веществ. Для молекул простых веществ, форма которых не очень существенно отличается от сферической, обычно принимают, что адсорбированные молекулы имеют наиболее компактную гексагональную упаковку, как в объемных твердых или жидких фазах. Тогда молекулярная площадка выразится уравнением

$$\omega = 1,092 \cdot 10^{16} \left(\frac{v}{N} \right)^{2/3} = 1,531 v^{2/3}, \quad (8)$$

где v — мольный объем вещества (в $\text{см}^3/\text{моль}$) обычно для конденсированной жидкой фазы; N — число Авогадро. Для азота при температуре его кипения -196°C по (8) $\omega = 16,2 \text{ \AA}^2$. Это значение находится в соответствии с данными независимого абсолютного метода Гаркинса и Джура [21] и обычно принимается как стандартное для азота. Для многоатомных молекул, например бутана, формула (8) дает явно заниженное значение $\omega = 32,1 \text{ \AA}^2$.

Многие авторы приводят «исправленные» значения молекулярных площадок, полученные при допущении о том, что метод БЭТ для низкотемпературной адсорбции азота ($\omega = 16,2 \text{ \AA}^2$) дает правильные величины

удельных поверхностей. Тогда исправленное значение молекулярной площадки выразится уравнением

$$\omega = 16,2 \frac{a_m^A}{a_m}, \quad (9)$$

где a_m — емкость монослоя для рассматриваемого адсорбата; a_m^A — то же для азота. Полученные исправленные значения не только существенно (до 45 %) отличаются от величин, вычисленных по формуле (8) даже для простейших веществ (Ar, Kr), но и зависят от природы адсорбента. Так, определенные по изотермам адсорбции *n*-бутана при 0° С удельные поверхности для ряда образцов 11 различных адсорбентов при применении уравнения (4) и формулы (3) при $\omega = 32,1 \text{ \AA}^2$ составляют от 0,56 до 1,32 от величин удельных поверхностей тех же адсорбентов, полученных по низкотемпературной адсорбции азота при $\omega = 16,2 \text{ \AA}^2$ [14].

Причинами подобных отклонений могут быть химическая и геометрическая неоднородность поверхности даже реальных непористых адсорбентов, а также ориентация многоатомных молекул на поверхности, если их форма существенно отличается от сферической. Изменение химической природы поверхности кремнеземных адсорбентов, например однородно-крупнопористого силикагеля, может быть осуществлено путем частичной замены гидроксильных групп другими радикалами, например атомами фтора. В табл. 1 приведены результаты опытов для исходного крупнопористого силикагеля СК и полученных на его основе образцов СК-1 и СК-2 с модифицированной атомами фтора поверхностью [22]. Удельные поверхности определены по методу БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота. Для всех изученных веществ уравнение (4) хорошо соответствовало экспериментальным изотермам в обычном интервале равновесных относительных давлений. Молекулярные площадки ω вычислялись по формуле (9).

Таблица 1

Удельные поверхности, поверхностные концентрации гидроксильных групп и молекулярные площадки различных адсорбатов для исходного и модифицированных силикагелей

Адсорбент	S, м ² /г	[ОН], мг-экв/г	ω , \AA^2		
			Ar — 195°С	C ₆ H ₆ , 20°С	H ₂ O, 20°С
СК	326	3,03	17,6	52,7	31
СК-1	276	2,44	18,4	135	72
СК-2	236	1,69	18,8	292	93

По данным табл. 1 для неспецифической адсорбции аргона молекулярная площадка практически постоянна: $\bar{\omega} = 18,3 \text{ \AA}^2$; по формуле (8) $\omega = 12,8 \text{ \AA}^2$. Для специфической адсорбции бензола и воды молекулярные площадки резко возрастают по мере прогрессирующего химического модифицирования поверхности. Аналогичный эффект дает термическая дегидратация силикагеля в интервале температур 110—400° С ($s = 334\text{—}340 \text{ м}^2/\text{г}$; азот, —196° С), когда молекулярные площадки бензола возрастают от 62 до 119 \AA^2 [23]. Исправленные молекулярные площадки метанола зависят от химической природы поверхности адсорбента и составляют 25—28 \AA^2 для силикагелей и 15—19 \AA^2 для алюмогелей и окиси магния [24]. Исправленная молекулярная площадка бензола на саже, равная 41 \AA^2 (вместо $\omega = 30,4 \text{ \AA}^2$ по формуле (8)), показывает, что молекулы бензола расположены «плашмя» в монослой [25].

Реальные непористые, даже кристаллические адсорбенты имеют дефекты поверхности часто порядка молекулярных размеров. Эти неоднородности представляют собой дислокации, трещины, а для поликристаллических или аморфных веществ — микропороховатости. Такие геометрические неоднородности поверхности молекулярных размеров можно рассматривать как относительно неглубокие «поверхностные» микропоры. В работе [26] было показано наличие у кристаллического порошка чистого рутила поверхностных микропор, заполняющихся при адсорбции азота при -196°C и воды при 25°C в области весьма малых давлений. Несмотря на то, что объем этих микропор составлял $\sim 0,004\text{ см}^3/\text{г}$, их наличие вызывало увеличение определяемой удельной поверхности рутила на 22% и отрицательно сказывалось на точности выполнения линейной формы уравнения (4). Заполнение микропор преадсорбированной водой приводило к четкой картине полимолекулярной адсорбции азота на геометрически однородной поверхности.

В целом методы этой группы характеризуются большой условностью получаемых результатов. Более надежные и совпадающие данные, при условии практического отсутствия в адсорбентах микропор, могут быть получены из изотерм неспецифической равновесной адсорбции, обязанной дисперсионному взаимодействию (например, N_2 , Ar , Kr). Условия опытов должны обеспечивать значительные величины констант c (относительно низкие температуры).

Методы второй группы позволяют определить не собственно удельную поверхность адсорбента, а удельную поверхность адсорбционной пленки. Для непористых и относительно крупнопористых адсорбентов (макро- и переходнопористых с эффективными радиусами пор не менее $30\text{--}40\text{ \AA}$) удельные поверхности практически совпадают. Основная идея этих методов заключается в непосредственном определении или вычислении из экспериментальных изотерм изменений энтальпии или свободной энергии в результате исчезновения поверхности адсорбционной пленки при смачивании жидкостью или объемном заполнении пор по механизму капиллярной конденсации. В принципе эти методы применимы для непористых, макропористых и переходнопористых адсорбентов, для которых понятие об адсорбционном слое имеет физический смысл.

Абсолютный метод Гаркинса и Джюра (ГД) [21] основан на предварительном образовании на поверхности непористых диспергированных тел толстых адсорбционных слоев в результате адсорбции пара при высоких относительных давлениях и на последующем калориметрическом определении теплоты смачивания Q_c . В этом случае свойства поверхности адсорбционной пленки практически тождественны со свойствами поверхности объемной жидкой фазы и характеризуются полной поверхностной энергией ε . Тогда удельная поверхность адсорбционной пленки, практически равная удельной поверхности дисперсного тела, если размеры его частиц не слишком малы, выразится уравнением

$$s = \frac{Q_c}{\varepsilon}. \quad (10)$$

Впоследствии этот метод был развит Ландттом и Гетманом [27], в частности и для крупнопористых адсорбентов, путем построения кривой зависимости Q_c от количества предварительно адсорбированного пара, т. е. от статистической толщины адсорбционной пленки.

Абсолютный метод ГД для дисперсных непористых тел должен применяться с осторожностью, так как при предварительной адсорбции пара для образования адсорбционной пленки при высоком относительном давлении может произойти капиллярная конденсация в зазорах между контактирующими частицами, результатом которой будет уменьшение удельной

поверхности адсорбционной пленки. Однако, если это обстоятельство контролируется, то метод ГД приводит к удельным поверхностям, хорошо совпадающим с определяемыми по методу БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота. Так как метод БЭТ несравнимо проще в экспериментальном отношении, метод ГД не получил сколько-либо широкого распространения.

Идея метода вычисления удельной поверхности адсорбционной пленки s' по изотерме капиллярной конденсации пара дана Кистлером и др. [28] и почти одновременно Гарвеем [29]. Позднее Киселев [30, 31] дал более общее термодинамическое обоснование и уточнение метода. Один из вариантов подобной метода изложен в работе [32].

Дифференциальная мольная работа адсорбции пара вещества, исходное состояние которого соответствует насыщенному пару при рассматриваемой температуре, выражается уравнением

$$A = RT \ln \frac{P_s}{P}. \quad (11)$$

Частное от деления интегральной работы адсорбции пара в интервале величин адсорбции от a^0 , соответствующей точке начала необратимой капиллярной конденсации, до a_s при $p/p_s = 1$ на свободную поверхностную энергию адсорбционной пленки σ выражает удельную поверхность адсорбционной пленки s' , которая исчезает в результате заполнения всего объема переходных пор [30]. Это уравнение имеет вид

$$s' = \frac{1}{\sigma} \int_{a^0}^{a_s} A da. \quad (12)$$

При выводе этого уравнения было сделано допущение о том, что свободная поверхностная энергия адсорбционной пленки совпадает с соответствующим значением для объемной жидкой фазы. Рекомендуется определять s' по десорбционной и сорбционной ветвям изотермы и брать среднее значение [31].

При применении уравнения (12) более рационально за нижний предел интегрирования принимать не величину адсорбции для начала необратимого гистерезиса, а адсорбцию a^0 для начала капиллярной конденсации, которая может быть обратимой на некотором участке изотермы. Эта величина адсорбции соответствует началу заполнения пор с эффективными радиусами $\sim 15 \text{ \AA}$, т. е. пределу применимости уравнения Кельвина [5, 6]. В таком случае величины адсорбции a^0 отвечают характеристическим точкам изотерм при равновесных относительных давлениях $h_0 = 0,175$ для бензола, $h_0 = 0,40$ для воды при 20°C , $h_0 = 0,45$ для азота при -196°C и т. д. По шкале относительных давлений величины h_0 немного ниже значений, соответствующих точкам начала необратимого сорбционного гистерезиса, например $0,20-0,21$ для бензола при 20°C , по данным Кадлеца, для переходных пор активных углей. Далее, в начальной области капиллярной конденсации следует вводить поправку на зависимость σ от n . Так, по данным Гаркинса и Джюра [24], для адсорбции воды на анатазе при числе адсорбционных слоев $n = 2$ величина σ для адсорбционной пленки почти на 30% превышает соответствующее значение для объемной жидкой фазы и только при $n \geq 3$ практически совпадает с ним.

Можно легко показать, что выражение (12) формально тождественно с обычной формулой для расчета поверхности пор для модели сорбента (эквивалентного модельного сорбента [33]) с цилиндрическими порами. Если величины адсорбции выражать в объемах конденсированной фазы V , то $dV = v da$, где v — мольный объем жидкой фазы. Тогда формула (12)

может быть представлена в виде

$$s' = \int_{V_0}^{V_s} \left(\frac{RT \ln p_s/p}{2\sigma v} \right) 2dV.$$

Выражение, стоящее в скобках, представляет собой по формуле Кельвина обратную величину радиуса кривизны мениска, равного радиусу свободного пространства между адсорбционными пленками в цилиндрических порах r . Тогда получим

$$s' = \int_{V_0}^{V_s} \frac{2dV}{r}, \quad (13)$$

где подынтегральная функция выражает элемент поверхности адсорбционной пленки свободного цилиндрического пространства с радиусом r и объемом dV . Таким образом, результаты вычислений s' по (12) и (13) тождественны. В табл. 2 сравниваются вычисленные по (12) удельные поверхности адсорбционных пленок s' различных веществ, образовавшихся к началу необратимого сорбционного гистерезиса на поверхности однороднопористого силикагеля Е ($r = 100 \text{ \AA}$ для максимума кривой распределения), с удельной поверхностью силикагеля s , определенной по методу БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота [31].

Таблица 2

Сравнение удельных поверхностей адсорбента и адсорбционных пленок

Удельная поверхность адсорбционной пленки $s', \text{м}^2/\text{г}$								s (по БЭТ), $\text{м}^2/\text{г}$
азот	вода	метанол	триэтил-амин	гептан	бензол	изопентан	среднее	
280	270	300	280	330	305	320	300	315

По данным табл. 2 для адсорбента переходнопористого типа с относительно крупными порами удельные поверхности адсорбционных пленок различных веществ весьма близки и несущественно отличаются от удельной поверхности адсорбента, определенной по низкотемпературной адсорбции азота.

Удельная поверхность макропор и переходных пор адсорбентов может быть определена из опытов по вдавливанию ртути (в последнем случае вплоть до нижнего значения эффективного радиуса, зависящего от максимального гидростатического давления, достижимого на порометрической установке). Приращение объема заполняющей поры адсорбента ртути от V до $V + \Delta V$ соответствует гидравлическому радиусу пор

$$r_h = -\sigma \cos \theta / P, \quad (14)$$

где P — гидростатическое давление; σ — поверхностное натяжение ртути; θ — краевой угол (обычно $\theta \approx 142^\circ$ для примера углеродных адсорбентов [1]). Объему ΔV отвечает заполнение пор произвольного сечения на высоту Δx . Согласно формуле (1), гидравлический радиус заполняемых пор выразится уравнением

$$r_h = \frac{F}{\pi} = \frac{F \Delta x}{\pi \Delta x} = \frac{\Delta V}{\Delta s}, \quad (15)$$

где Δs — поверхность стенок пор, соответствующая заполняемому объему ΔV . По (14) и (15), поверхность заполняемых пор до общего объема

вдавленной ртути V из расчета на единицу массы адсорбента будет равна

$$s = - \frac{1}{\sigma \cos \theta} \int_0^V P dV. \quad (16)$$

Интеграл выражает работу вдавливания ртути и определяется графическим интегрированием экспериментальной кривой $P = f(V)$. Заметим, что при выводе выражения (16) не делалось никаких допущений о геометрической форме пор. Однако по высказанным выше соображениям расчет для эквивалентного модельного адсорбента с цилиндрическими порами приводит к тождественному результату. В следующем разделе мы вернемся к рассмотрению условий и трудностей в интерпретации результатов опытов по капиллярным явлениям, обязанным особенностям пористой структуры реальных адсорбентов.

Особняком стоит метод Стила и Хелси [34], основанный на измерении методом газового пикнометра кажущихся объемов пористых адсорбентов при различных температурах по относительно мало адсорбирующимся газам, таким, как He, H₂, Ne, Ar, O₂, N₂, Kr, CH₄, с приближенным учетом температурной зависимости адсорбции. В ряде случаев получено близкое соответствие с удельными поверхностями адсорбентов, оцененными по методу БЭТ. Однако сложность вычислений по способу последовательных приближений является основным препятствием к широкому применению этого метода.

В следующем разделе будет продолжено рассмотрение методов исследования параметров пористой структуры адсорбентов, основанных на капиллярных явлениях. Поэтому их общая оценка будет более уместной в дальнейшем изложении.

В настоящем разделе не рассматривались относительные методы определения удельных поверхностей, в ряде случаев практически полезные, но не содержащие принципиально новых идей. Их особенность помимо дополнительных эмпирических предположений заключается в необходимости «калибрования» по одному из методов, позволяющему достаточно надежно определить удельные поверхности непористых или пористых адсорбентов. Примерами могут служить относительный метод Гаркинса и Джуга [35] и метод де-Бура [36], основанный на использовании так называемой t -кривой, выражающей зависимость средней статистической толщины адсорбционного слоя от равновесного относительного давления. Последний метод получил распространение в особенности потому, что небольшое содержание микропор в адсорбенте практически не сказывается на результате определения удельной поверхности более крупных разновидностей пор.

В заключение следует отметить, что хотя основным параметром, характеризующим (при отсутствии микропористой структуры) дисперсную систему, служит величина удельной поверхности, однако по самому своему смыслу она является интегральной величиной, и поэтому в принципе невозможно полное описание особенностей реальных поверхностей дисперсных систем с помощью одной характеристики — удельной поверхности.

Интересный дифференциальный метод исследования гетерогенных дисперсных систем был развит в последние годы Бақырджиевым [37]. Выбрав в качестве основного первичного свойства кривизну поверхности в данной точке, автор разработал весьма удобные и простые функции распределения любых свойств поверхности по кривизне. Эти функции распределения имеют самый общий вид и не зависят от допущений о форме частиц или пор адсорбента.

Параметры, входящие в расчетную формулу зависимости свойств поверхности от кривизны, могут быть получены из результатов исследований изотерм адсорбции на адсорбентах, подвергнутых последовательному физическому модифицированию.

Метод Бакырджиева непосредственно приводит к тому, что в принципе все свойства единицы поверхности адсорбента (и в первую очередь — адсорбционные свойства) зависят от ее кривизны или, другими словами, от степени дисперсности (см., например, [37, 38]).

ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА АДсорбЕНТОВ

Пористая структура адсорбентов обычно образуется в процессе их синтеза. Адсорбенты могут содержать различные типы пор разнообразной формы и размеров, находящиеся во взаимной связи друг с другом. Предельными моделями большинства пористых структур являются губчатая и глобулярная [39]. В модели губчатой структуры сплошное твердое тело пронизано каналами или порами, образовавшимися в результате выделения газов при термическом разложении органических материалов и их обгара при активировании (углеродные адсорбенты) или выщелачивании (пористые стекла). В модели глобулярной структуры поры образованы промежутками между контактирующими или сросшимися, обычно непористыми, частицами, или глобулами. Для ксерогелей глобулы имеют округлую форму. Пористая структура в основном определяется размерами глобул и распределением по координационным числам (числам касаний), обычно характеризующим средним координационным числом. К отдельной разновидности относится пористая структура кристаллов природных и синтетических цеолитов, являющихся микропористыми адсорбентами.

Пути определения параметров пористой структуры принципиально отличны для адсорбентов, содержащих микропоры, или адсорбентов переходнопористого или макропористого типов. Эти случаи будут рассмотрены отдельно.

Параметрами пористой структуры адсорбентов переходнопористого или макропористого типов являются объем пор, удельная поверхность и распределение поверхности и объема по размерам пор [11]. Нет смысла останавливаться на методах определения общего объема пор, общеизвестных для адсорбентов рассматриваемых типов. Информация о распределении объема и поверхности пор обычно основывается на исследованиях капиллярных явлений — вдавливания ртути и капиллярной конденсации паров. Интерпретация опытных данных по вдавливанию ртути проще, так как вычисления не осложнены введением поправок на толщины адсорбционных слоев, как при капиллярной конденсации.

Непосредственным результатом порометрических измерений является кривая зависимости объема вдавленной ртути V от гидростатического давления P . Вычисляя по величинам гидростатических давлений отвечающие им по (14) гидравлические радиусы, получим интегральную кривую распределения $V = f(r_h)$ без допущения о геометрической форме пор. Путем графического дифференцирования находим дифференциальную кривую распределения объема пор по их гидравлическим радиусам $dV/dr_h = \varphi(r_h)$. Расчет имеет общее значение, когда поры адсорбента не имеют сужений или же являются бутылкообразными. В таком случае определяемый радиус пор отвечает сужению или горлу пор, а объем вдавленной ртути — объему их полостей, и поэтому кривая распределения становится условной характеристикой пористой структуры. Если по (2) воспользоваться эффективным радиусом пор, то кривая распределения будет соответствовать эквивалентному модельному адсорбенту с цилиндрическими порами [33]. Заметим, что в рассматриваемом случае вычисления по (16) также отвечают эквивалентному модельному, а не реальному адсорбенту.

Разработке способов вычисления распределений объема пор и их поверхности на основании опытов по капиллярной конденсации паров посвящено много исследований. Основными из них можно считать [33, 40—

49]. В работе [40] впервые дан метод вычисления удельной поверхности и рассмотрен путь построения интегральной и дифференциальной кривых распределения. Основной особенностью упомянутых исследований являлось вычисление распределений для цилиндрических или щелевидных [48] пор, т. е. по существу для эквивалентных модельных адсорбентов [33]. Расчеты зарубежных авторов обычно характеризовались излишней геометрической детализовкой и некритическим распространением на область микропор, вплоть до кельвиновских радиусов в 5—7 Å, когда представление о мениске жидкости теряет всякий физический смысл. В работах [5, 6, 33] было показано, что капиллярно-конденсационные расчеты физически оправданы до нижней границы применимости уравнения Кельвина, отвечающей эффективному радиусу пор в 15—16 Å. Соответствующие характеристические относительные давления были приведены на стр. 259.

Рассмотрим по [33] схему вычисления распределения объема пор по эффективным радиусам для эквивалентного модельного адсорбента с цилиндрическими порами, из которой устранены излишние геометрические детализовки по сравнению, например, с работой [43], практически не отражающиеся на результатах. Основой для расчета обычно является десорбционная ветвь изотермы в интервале от характеристического относительного давления, практически отвечающего точке начала гистерезиса, до относительного давления $\sim 0,95$. Этот интервал разбивается на участки, протяженностью в 0,05 по оси относительных давлений для каждой ступени десорбции, причем первой ступени отвечает интервал 0,95—0,90. Количество десорбируемого вещества будем выражать в объемах жидкости для единицы массы адсорбента. Для определения толщин адсорбционных слоев служит кривая, выражающая зависимость средней статистической толщины адсорбционного слоя от равновесного относительного давления. Она обычно строится на основании изотермы адсорбции пара на непористом адсорбенте с близкой и известной по величине поверхностью. Примеры вычисления и построения таких кривых приведены в работах [33, 43, 48].

Для i -й ступени десорбируемое количество пара ΔV_i складывается из испаряющегося собственно капиллярно-сконденсированного вещества и количества пара ΔV_{ai} , отвечающего уменьшению толщин адсорбционных слоев в порах, опорожненных на предыдущих ($i - 1$) ступенях десорбции. Рассматриваемой ступени десорбции отвечает кельвиновский радиус свободного пространства между адсорбционными пленками r_{ki} , толщина адсорбционного слоя l_i и их изменения в интервале границ равновесных давлений для рассматриваемой ступени Δr_{ki} и соответственно Δl_i . Тогда объем собственно пор ΔW_i , отвечающий испарившемуся объему капиллярно-сконденсированного вещества $\Delta V_i - \Delta V_{ai}$ для цилиндрической их модели с радиусом $r_i = r_{ki} + l_i$ выразится уравнением

$$\Delta W_i = (\Delta V_i - \Delta V_{ai}) \left(\frac{r_i}{r_{ki}} \right)^2, \quad (17)$$

причем в достаточно хорошем приближении можно принять, что

$$\Delta V_{ai} = \Delta l_i \sum_{i=1}^{i-1} \frac{2\Delta V_i}{r_{ki}}. \quad (18)$$

Для поверхности пор ΔS_i , отвечающей объему ΔW_i , получим

$$\Delta S_i = \frac{2\Delta W_i}{r_{ii}}. \quad (19)$$

Частные $\Delta W_i / \Delta r_i$ и $\Delta S_i / \Delta r_i$ будут представлять дифференциальные объемы и поверхности пор и построенные по ним кривые для всех ступеней

десорбции $\Delta W/\Delta r = f(r)$ и $\Delta s/\Delta r = \varphi(r)$ — соответствующие дифференциальные кривые распределения. Суммы $\Sigma \Delta W_i$ и $\Sigma \Delta s_i$ выразят объем и поверхность переходных пор эквивалентного модельного адсорбента.

В последнее время Брунауер [2] сделал попытку разработать метод расчета распределения объема и поверхности пор без допущения об их геометрической форме. Для опорожняемого свободного пространства между адсорбционными пленками он предложил термин «Сог», в буквальном переводе обозначающий сердцевину. Мы воспользуемся им в русском звучании как «кора» для замены длинного выражения «свободное пространство в порах между адсорбционными пленками». Линейные размеры кор, согласно формуле (15), характеризуются гидравлическими радиусами.

Расчет основан на применении уравнения (12) как общего уравнения для капиллярной конденсации, которое в дифференциальной форме имеет вид

$$\Delta s^* = \frac{A}{\sigma v} \Delta V, \quad (20)$$

где $\Delta V = v \Delta a$, v — мольный объем конденсированной фазы.

Как и в предыдущем случае, рассматривается ступенчатая десорбция на примере азота при -196°C в интервале равновесных относительных давлений от 1 до 0,40 (последнее значение примерно соответствует точке начала гистерезиса). Если воспользоваться обозначениями предыдущего расчета, то, согласно (20), для i -й степени десорбции поверхность адсорбционной пленки кор, опорожняющихся от капиллярно-сконденсированного вещества, выразится уравнением

$$\Delta s'_i = \frac{A}{\sigma v} (\Delta V_i - \Delta V_{ai}). \quad (21)$$

На основе анализа расчета Брунауера можно сделать вывод о том, что с достаточным приближением поправка ΔV_{ai} может быть вычислена по формуле

$$\Delta V_{ai} = \Delta l_i \sum_{i=1}^{i-1} \Delta s'_i. \quad (22)$$

Согласно (15), гидравлический радиус кор для i -й степени десорбции выразится уравнением

$$r_{hi} = \frac{\Delta V_i - \Delta V_{ai}}{\Delta s'_i} = \frac{\Delta V_{ki}}{\Delta s'_i}, \quad (23)$$

где ΔV_{ki} — объем опорожнившихся кор от капиллярно-сконденсированного вещества на i -й степени десорбции. Если Δr_{hi} — приращение гидравлического радиуса при переходе от $(i-1)$ к i -й степени десорбции, то дифференциальный объем кор выразится отношением $\Delta V_k/\Delta r_{hi}$ и результатом расчета является кривая распределения дифференциального объема кор по гидравлическим радиусам $\Delta V_k/\Delta r_h = f(r_h)$. Переход от распределения объема кор к распределению объема пор возможен только для конкретной геометрической модели пор [2]. Так, для адсорбента с цилиндрическими порами

$$\frac{\Delta V_i}{\Delta V_{ki}} = \left(\frac{2r_{hi} + l_i}{2r_{hi}} \right)^2 \quad (24)$$

и соответственно для адсорбента со щелевидными порами

$$\frac{\Delta V_i}{\Delta V_{ki}} = \frac{2r_{ki} + l_i}{2r_{hi}}. \quad (25)$$

Из приведенных двух схем расчетов в связи с (12) и (13) легко сделать вывод о том, что для модели адсорбента с цилиндрическими порами с радиусами r ($r = 2r_h$) их результаты тождественны. Замена r_h на r только трансформирует масштабы осей координат графиков распределения.

Остановимся на обсуждении условий и границ применимости уравнения (12) для адсорбентов переходнопористого типа. Выше уже упоминалось о том, что допущение о равенстве свободной поверхностной энергии адсорбционной пленки s и соответствующего значения для объемной жидкой фазы справедливо при числе адсорбционных слоев n , близком к трем. При $n = 2$ отклонения в вычисляемых величинах s' могут достигать 30%. В табл. 3 приведены результаты вычислений (для капиллярной конденсации азота при -196°C в цилиндрических порах различного размера) величины отношений поверхностей адсорбционных пленок s' к поверхностям стенок пор s

$$\alpha = \frac{s'}{s} = \frac{r_k}{r_k + l}, \quad (26)$$

где r_k — радиус кор, вычисленный по уравнению Кельвина для различных относительных давлений p/p_s

$$r_k = \frac{4,05}{\lg(p_s/p)} \text{ \AA}, \quad (27)$$

где l — среднестатистические толщины; n — число адсорбционных слоев азота для адсорбентов окисного типа [48]. Радиусы пор r приняты равными $r_k + l$.

Таблица 3

Параметры полимолекулярной адсорбции и капиллярной конденсации азота в цилиндрических порах кремнезема

p/p_s	r_k	l	r	α	n
0,45	11,7	6,1	17,8	0,66	1,73
0,50	13,5	6,5	20,0	0,68	1,83
0,60	18,2	7,4	25,6	0,71	2,09
0,70	26,1	8,6	34,7	0,75	2,43
0,80	41,3	10,6	51,9	0,80	3,00
0,90	89,4	14,9	104	0,86	4,22
0,95	180	18,6	199	0,91	5,26

По данным табл. 3 видно, что отношение поверхности адсорбционной пленки к поверхности стенок самих капилляров хотя бы приблизительно близко к единице только для достаточно крупнопористых адсорбентов, например для силикагеля Е, в котором максимум на кривой распределения приходится на радиус, равный $\sim 100 \text{ \AA}$. Однако для адсорбентов с более мелкими переходными порами ($r < 30 \text{ \AA}$) применение уравнения (12) уже приведет к существенным отклонениям. Кроме того, допущение о том, что $s' = s$ приближенно справедливо только для крупнопористых адсорбентов переходнопористого типа.

Другое осложнение возникает при наличии в адсорбентах пор с более узкими входами, типичными для адсорбентов с глобулярной структурой при не слишком малых координационных числах. Основываясь на термодинамическом смысле вывода уравнения (12), можно думать, что оно выражает поверхность адсорбционной пленки в порах с более узкими входами.

Однако тождественность уравнений (12) и (13) заставляет в этом сомневаться. Этот вопрос подлежит обсуждению и, вероятно, была бы целесообразна постановка параллельных опытов по непосредственному определению теплот смачивания подобных пористых адсорбентов с преадисорбированными парами, в особенности при условии $n > 2,5$.

Эффект пор с узкими горлами весьма ярко проявляется, когда размеры входов и полостей являются типичными для различных разновидностей пор. В работе [50] приведены результаты изучения активного угля, полученного по хлорцинковому методу, часть макропор которого имела входы с размерами, характерными для переходных пор. В результате наблюдалось существенное расхождение интегральных кривых распределения объема пор, полученных из опытов по капиллярной конденсации и вдавливанию ртути. Если поры с более узкими входами практически отсутствуют, то наблюдается хорошее соответствие кривых распределения, полученных по обоим капиллярным методам [50—52].

Несмотря на многочисленные экспериментальные исследования и теоретический анализ различных моделей, примером которых являются работы [48, 53—55], природа сорбционного гистерезиса при капиллярной конденсации нуждается в более глубоком теоретическом анализе. Его результаты привели бы к ценной информации о форме и взаимосвязи пор. Вероятно, в данном случае было бы уместно применять в исследованиях различные капиллярные методы. Так, представление об открытых порах практически постоянного сечения обычно рассматривается как одна из возможных причин явления гистерезиса при капиллярной конденсации. Однако для вдавливания ртути этот эффект отсутствует. Изучение условий воспроизводимого опорожнения пор от вдавленной ртути и анализ результатов подобных опытов имел бы важное значение для дополнительной информации об особенностях пористой структуры адсорбентов.

В целом методы определения удельных поверхностей и распределений объема и поверхности пор на основании экспериментальных данных по капиллярным явлениям в большой мере условны. В лучшем случае их результаты отвечают эквивалентным модельным адсорбентам с принятой в расчетах геометрической формой пор. Большой недостаток применения ряда методов заключается в совершенно необоснованном их распространении на область размеров пор, для которой исходные предпосылки методов заведомо перестают выполняться. Следует отметить, что методы определения параметров адсорбентов, таких, как, например, удельная поверхность, основанные на предварительном образовании адсорбционных слоев, в принципе имеют положительную черту, заключающуюся в практическом устранении влияния поверхностной микропористости и микрошероховатости на получаемые результаты.

Информация о параметрах микропористой структуры может быть получена на основании опытных данных по равновесной адсорбции газов и паров и малоугловому рассеянию рентгеновских лучей. Как уже отмечалось, особенностью микропористых адсорбентов является завершение объемного заполнения микропор до начала капиллярной конденсации паров в более крупных переходных порах. В общем случае адсорбенты, наряду с микропорами, содержат переходные поры и макропоры, как, например, активные угли. Адсорбцией на поверхности макропор, обычно не превышающей $1\text{--}2\text{ м}^2/\text{г}$, всегда можно пренебречь. Однако при достаточном развитии объема переходных пор их удельная поверхность может превышать $50\text{ м}^2/\text{г}$ и достигать $200\text{--}300\text{ м}^2/\text{г}$. В таком случае адсорбцию на поверхности переходных пор необходимо учитывать. После определения удельной поверхности переходных пор по одному из изложенных методов, основанных на капиллярных явлениях, можно с достаточным приближением оценить адсорбцию на их поверхности. Для этого обычно пользуются изотермой адсорбции рассматриваемого пара для непористого адсорбента

с близкой химической природой и известной величиной поверхности. Экспериментальная изотерма адсорбции для микропористого адсорбента исправляется на адсорбцию, происходящую на поверхности переходных пор [11].

Исправленная изотерма адсорбции обычно хорошо соответствует уравнению адсорбции теории объемного заполнения микропор, причем параметры этого уравнения (предельный объем адсорбционного пространства W_0 и константа B , зависящая от размеров микропор) являются параметрами микропор [4, 11, 56]. Этот простейший случай отвечает активным углям, полученным путем активирования газообразными веществами карбонизованного растительного сырья, сахарозы, некоторых полимерных материалов и т. п. В теории объемного заполнения предполагается узкое распределение микропор по размерам. По данным малоуглового рентгеновского метода, для одного из изученных образцов активных углей из сахарозы, характеризовавшегося константой $B = 0,50 \cdot 10^{-6}$ (стандартный пар — бензол), эффективный радиус микропор (радиус инерции) составлял 6,7 Å [9].

Активные угли, полученные активированием менее однородных органических материалов — антрацитов и тощих углей, а также мелкопористые ксерогели, например силикагели, имеют более сложные микропористые структуры, которые могут быть сведены к наличию в адсорбенте двух микропористых структур, отличающихся по размерам преобладающих пор [12, 57, 58]. Их параметрами служат константы W_{01} , B_1 и W_{02} , B_2 двухчленного уравнения адсорбции теории объемного заполнения микропор. По данным малоуглового рентгеновского метода, для микропор активных углей первой структуры эффективные радиусы микропор колеблются от 5,5 до 7 Å, а для второй — от 10 до 14 Å [10]. Заметим, что как мелкие, так и более крупные микропоры объемно заполняются при адсорбции паров до начала капиллярной конденсации в переходных порах. Для мелкопористых силикагелей с размерами глобул 50—85 Å характерно распределение числа глобул по координационным числам, которые только в усредненном виде выражаются обычно оцениваемым одним координационным числом. Легко показать оценочным расчетом, что в местах случайных плотных упаковок глобул с локальными координационными числами 8 и большими, образуются промежутки между контактирующими глобулами с размерами, типичными для микропор. Другими словами, часть общего сорбционного объема ксерогелей может принадлежать микропорам.

Не останавливаясь на расчетной стороне параметров микропор, которая подробно изложена в публикациях [4, 12, 56—58] и в последнее время в совместных работах с Ю. С. Лезиным сведена к машинным методам, приведем в табл. 4 данные о параметрах микропористой структуры для двух типичных образцов адсорбентов. Объемы микропор для характеристического равновесного относительного давления бензола 0,175, принятого в качестве стандартного пара, вычислены по предельным объемам адсорбционного пространства W_0 [4, 56].

Для активного угля константы B существенно меньше и это определяет более крутой подъем кривой изотермы адсорбции в начальном ее участке.

Представления о путях анализа пористой структуры мелкопористых минеральных адсорбентов с позиций теории объемного заполнения микропор находятся в начальной стадии развития и представляется важным их критическое обсуждение.

Многие из изложенных методов анализа и определения параметров структуры адсорбентов, особенно пористых, нуждаются в существенном улучшении. Это может быть осуществлено только в результате существенного усовершенствования и углубления теоретических представлений в области адсорбционных и капиллярных явлений и применения разнообразных независимых экспериментальных и особенно теоретических подходов к изучению как самой природы пористости адсорбентов, так и механизмов ее образования.

Таблица 4

Параметры пористой структуры некоторых адсорбентов

Адсорбент	V_s см ³ /г	Разновид- ность пор	s_{II} , м ² /г	W_0 , см ³ /г	$B \cdot 10^6$	V_{MI}	V_{II}	ΣV_{MI}	$\frac{\Sigma V_{MI}}{V_s}$
						см ³ /г			
Активный уголь	0,426	Переходные поры	35				0,057		
		Микропо- ры I		0,225	0,727	0,217		0,369	0,865
		Микропо- ры II		0,176	2,99	0,152			
Силикагель КСМ-5	0,427	Переходные поры	200				0,223		
		Микропо- ры I		0,100	1,93	0,091		0,204	0,478
		Микропо- ры II		0,156	6,61	0,113			

Примечание. V_s — предельные сорбционные объемы, отвечающие $p/p_s = 1$; V_{II} — объемы переходных пор и s_{II} — их удельные поверхности; V_{MI} — объемы микропор.

Л и т е р а т у р а

1. Т. Г. Плаченков. Ртутная порометрическая установка П-5М. Л., ЛТИ, 1961.
2. S. Brunauer, R. Sh. Mikhail, E. E. Bodor. J. Coll. Interface Sci., Preprints of papers of the 41-st National Colloid Symposium, 1967, p. 165.
3. М. М. Дубинин. Усп. химии, 24, 3 (1955).
4. М. М. Dubinin. Сб. «Chemistry and Physics of Carbon», vol. 2. N. Y., M. Dekker, 1966, p. 51.
5. B. P. Bering, M. M. Dubinin, V. V. Serpinsky. J. Colloid. Interface Sci., 21, 379 (1966).
6. С. З. Муминов, Б. П. Беринг, В. В. Серпинский. Изв. АН СССР, Серия хим., 1966, 43.
7. М. М. Дубинин. Ж. физ. химии, 36, 1806 (1962).
8. М. М. Дубинин, Е. Г. Жуковская, К. О. Мурдмаа. Ж. физ. химии, 37, 426 (1963).
9. Г. М. Плавник, М. М. Дубинин. Изв. АН СССР, Серия хим., 1966, 628.
10. М. М. Dubinin, G. M. Plavnik. Carbon, 6, 183 (1968).
11. М. М. Дубинин. Изв. АН БССР, Серия хим., 1966, 6.
12. М. М. Дубинин, Е. Ф. Полстянов. Ж. физ. химии, 40, 1169 (1966).
13. P. H. Emmett, S. Brunauer. J. Amer. Chem. Soc., 59, 1553 (1937).
14. D. M. Young, A. D. Crowell. Physical Adsorption of Gases. London, Butterworths, 1962.
15. С. Брунауэр. Адсорбция газов и паров. М., ИЛ, 1948.
16. Л. Г. Гаркавенко, О. М. Джигит, А. В. Киселев, К. Н. Микос, Г. Г. Муттик. Ж. физ. химии, 41, 244 (1967).
17. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller. J. Amer. Chem. Soc., 60, 309 (1938).
18. S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, E. Teller. J. Amer. Chem. Soc., 62, 1723 (1940).
19. W. C. Mc Millan, E. Teller. J. Chem. Phys., 19, 25 (1951).
20. G. F. Huttig. Monatsh. Chem., 78, 177 (1948).
21. W. D. Harkins, G. Jura. J. Chem. Phys., 11, 430 (1943); J. Amer. Chem. Soc., 66, 919, 1362 (1944).
22. М. М. Дубинин, Е. Г. Жуковская, Е. Д. Заверина, И. Е. Неймарк, Р. Ю. Шейнфайн. Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 588.
23. J. W. Whalen. J. Phys. Chem., 71, 1557 (1967).
24. В. А. Дзисько, В. Н. Краснопольская. Ж. физ. химии, 26, 1841 (1952).
25. R. N. Smith, C. Pearce, H. Cordes. J. Amer. Chem. Soc., 72, 5595 (1950).
26. R. E. Day, G. D. Parfitt. Trans. Faraday Soc., 63, 708 (1967).

27. *E. Landt, H. Gettman.* Naturwissenschaften, 39, 279 (1953).
28. *S. S. Kistler, E. A. Fischer, I. R. Freeman.* J. Amer. Chem. Soc., 65, 1909 (1943).
29. *E. N. Harvey.* J. Amer. Chem. Soc., 65, 2343 (1943).
30. *А. В. Киселев.* Усп. химии, 14, 367 (1945).
31. *А. В. Киселев.* В сб. «Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел». М., Изд-во АН СССР, 1953, стр. 86.
32. *Y. Fu, F. E. Bartell.* J. Phys. Chem., 55, 662 (1951).
33. *М. М. Дубинин, Е. Г. Жуковская.* Ж. физ. химии, 30, 1652, 1840 (1956).
34. *W. A. Steele, G. D. Halsey.* J. Chem. Phys., 22, 979 (1954).
35. *G. Jura, W. D. Harkins.* J. Chem. Phys., 11, 430 (1943).
36. *B. C. Lippens, J. H. de Boer.* J. Catalysis, 4, 319 (1965).
37. *I. Bakardjiew.* Z. phys. Chem., 225, 273 (1964).
38. *И. Бакирджиев.* Докл. АН СССР, 168, 618 (1966).
39. *А. В. Киселев.* В сб. «Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел». М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 47.
40. *М. М. Дубинин.* Физико-химические основы сорбционной техники. М., Госхимиздат, 1935, стр. 113, 118.
41. *A. Wheeler.* American Association for Advance. Sciences; Conference on Catalysis at Gibbson, June 1945 and June 1946.
42. *C. G. Shull.* J. Amer. Chem. Soc., 70, 1405 (1948).
43. *E. P. Barrett, L. G. Joyner, E. Halenda.* J. Amer. Chem. Soc., 73, 373 (1951).
44. *R. W. Cranston, F. A. Inkley.* Adv. Catalysis, 9, 143 (1957).
45. *Л. В. Радущкевич.* В сб. «Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел». М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 60.
46. *А. П. Карнаузов.* Сб. «Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел». М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 71.
47. *А. П. Карнаузов, А. В. Киселев.* Ж. физ. химии, 34, 2146 (1960).
48. *J. H. de Boer et al.* J. Catalysis, 3, 32, 38, 44 (1964).
49. *R. B. Anderson.* J. Catalysis, 3, 50 (1964).
50. *А. Зукал, М. М. Дубинин, О. Кадлец, Т. Г. Плаченов, Р. Полак.* Ж. физ. химии, 39, 1198 (1965).
51. *L. G. Joyner, E. P. Barrett, R. Skold.* J. Amer. Chem. Soc., 73, 3155 (1951).
52. *М. М. Дубинин, М. М. Вишнякова, Е. Г. Жуковская, Е. А. Леонтьев, В. М. Лукьянович, А. И. Сарахов.* Ж. физ. химии, 34, 2019 (1960).
53. *J. H. de Boer.* The Structure and Properties of Porous Materials. London, Butterworths, 1958, p. 69.
54. *D. H. Everett.* The Structure and Properties of Porous Materials. London, Butterworths, 1958, p. 95.
55. *А. П. Карнаузов.* Кинетика и катализ, 8, 172 (1967).
56. *М. М. Дубинин.* Ж. физ. химии, 39, 1305 (1965).
57. *М. М. Дубинин, Е. Ф. Полстянов.* Изв. АН СССР, Серия хим., 1966, 628.
58. *Т. И. Изотова, М. М. Дубинин.* Ж. физ. химии, 39, 2796 (1965).

ПОПЫТКИ СТАТИСТИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ ПОРИСТЫХ СРЕД

Л. В. РАДУШКЕВИЧ

Институт физической химии АН СССР, Москва

Целью настоящего сообщения является анализ путей статистического описания пористых сред. Прежние представления о структуре этих систем были основаны на возможности индивидуализации поры как образования, которому всегда можно приписывать определенные геометрические размеры и форму; однако для большинства пористых систем четкого определения понятия поры дать невозможно [1]. С этим вопросом связана также трудность описания структуры пористых систем, которые, как правило, в этом отношении также неопределенны. Поэтому следует согласиться с Шейдеггером, что «правильная характеристика геометрических свойств пористых сред может быть получена только при использовании статистических методов» [2]. Рассмотрим сначала некоторые общие вопросы свойств пористых систем и затем дадим пути применения статистики к наиболее распространенным типам пористых сред.

ТИПЫ ПОРИСТЫХ СИСТЕМ

Классификация пористых систем давно развивалась на основании некоего уподобления реальных систем воображаемым схемам, построенным на искусственных моделях с упорядоченной структурой. Наибольшее распространение получила модель с различной правильной упаковкой шаров одинакового размера. В сочетании с нею вводилась модель капилляров разной формы и длины, а также модель поры как условного промежутка между контактирующими шарами. Модель правильно упакованных шаров детально разрабатывалась в многочисленных работах, на которых мы не останавливаемся. Пользуясь этими схемами, пытались объяснить главным образом процесс течения жидкостей через реальные пористые среды, такие, как грунты и т. п., а также процессы адсорбции в таких средах. Очевидно, система правильно упакованных шаров, относясь к воображаемому типу пористой среды, определяет особенности, присущие именно этому типу, и не описывает процессы в реальных упаковках даже одинаковых шаров. Тем более эта схема не годится для систем, имеющих явно иную структуру, например для волокнистых структур или для мембранных фильтров. Рациональная классификация пористых систем должна исходить из представлений о них как о реальных физических телах и из надежных опытных данных, получаемых независимыми методами. Однако при том обилии типов систем, с которым мы встречаемся, говоря о пористых средах в целом, невозможно указать единый признак их классификации, но, вероятно, достаточно выделить два признака, чтобы охватить всю совокупность, которая может нас занимать при решении разных задач. К этим признакам мы относим механизм образования или происхождения пористых систем и общий характер структуры. По первому признаку большинство систем можно разделить на две

большие группы, которые мы назовем условно как: системы роста и системы сложения. По принципу различия структуры их можно естественно разделить на системы с четко упорядоченной структурой и на системы, которые мы пока назовем не упорядоченными по их структуре. Предлагаемая двойная классификация позволяет разделить все известные типы систем на определенные группы, хотя имеется более сложная и весьма распространенная разновидность пористых систем, получаемых сочетанием систем роста с системами сложения. К ней относятся разнообразные типы сцементированных систем из плотно упакованных частиц.

Если пористая система образуется (растет) в процессе диспергирования сплошной (в макроскопическом смысле) среды или получается конденсационным путем, или при химической реакции, или, наконец, в каком-либо другом специфическом характерном процессе (например, в биологическом процессе), то такую пористую систему можно назвать субстанционно пористой системой, или системой роста. Она обычно характеризуется индивидуальной морфологией структуры, часто неповторимой в каком-либо другом процессе. Если пористая система образуется при простом случайном сложении большого числа отдельных (в простейшем случае практически непористых) элементов или готовых частей, то мы имеем дело с системой сложения. Примеры тех и других систем столь очевидны, что достаточно перечислить некоторые из них. К системам роста относятся (для отдельных макрокусков) следующие: кокс, пемза, губка, пена, активные угли, цеолиты, а также скелеты диатомовых водорослей, волокна целлюлозы и т. п.

Если пренебрегать пористостью отдельных элементов, то к системам сложения следует отнести обычный песок, гальку, гравий, ракушечник, пряжу, волокнистые материалы фильтров, бумагу, сыпучие пищевые продукты, сухие красители, иониты, набивку из колец Рашига в колоннах технологических аппаратов, макроскопические слои сорбентов и катализаторов и т. п. Сложными системами, образующимися при сочетании систем роста с системами сложения, являются, например, ткани, получающиеся из отдельных элементов в процессе ткачества. Сюда же относятся строительные материалы, которые получают сначала сложением отдельных элементов, а затем в системе идет процесс порообразования. Аналогичным путем развивается пористая структура в процессах спекания в порошковой металлургии. Частицы порошка, первоначально сложенные друг с другом, претерпевают превращение, приводящее к пористому продукту часто с замкнутыми сферическими порами [3]. Макроскопические слои активного угля получают сложением ранее образованного пористого материала за счет процесса роста пористой структуры активного угля. Наконец, сложными системами являются также мембранные фильтры, фильтры Гуча, керамика, пористые стекла и т. п.

Возможность описания структуры систем роста непосредственно зависит от знания кинетики тех процессов, в результате которых образуются эти системы. К сожалению, в этом направлении сделано еще немного, и потому при описании систем роста нередко ограничиваются эмпирическими данными и часто ненадежными гипотезами, т. е. процесс роста не связывают с особенностями структуры получаемой системы из-за ее сложности (полидисперсности). В результате разнообразных процессов порообразования получаются системы, обладающие или регулярной (макроскопически правильной) или спонтанной пористостью, часто характеризующейся четко выраженными закрытыми порами или более сложной губчатой структурой. Не имея возможности останавливаться здесь на процессах порообразования, приводящих к системам роста, мы мало будем касаться последних, а рассмотрим вопросы, относящиеся главным образом к системам сложения, которые вследствие своего широкого распространения заслуживают специального обсуждения. В этих системах не име-

ется какого-либо специфического процесса, а элементы (частицы) укладываются практически «случайно». В простейшем случае их можно рассматривать как массовое скопление готовых элементов какой-нибудь одной формы. Отсюда следует возможность применения стохастического подхода к их описанию. Правильность структуры многих систем роста практически исключает возможность применения такого метода, хотя и среди них имеются системы случайного строения, для которых допустимо статистическое рассмотрение.

ПОНЯТИЕ ПОРИСТОСТИ ДЛЯ СИСТЕМ СЛОЖЕНИЯ

В основе первоначальной характеристики пористой системы лежит понятие **пористости** (порозности) P , которое для подавляющего большинства систем сложения является простейшей их статистической характеристикой. Будем рассматривать пористые системы состоящими из очень большого числа отдельных элементов и промежутков между ними, причем эти промежутки могут быть или пустыми, или заполненными либо газом, либо жидкостью или «сплошным» твердым телом, с присутствием которых мы не будем считаться. Сами элементы для простоты будем полагать непористыми. Тогда приходим к общеизвестному определению пористости.

Рассмотрим достаточно большой участок пористой системы, содержащий большое число элементов; пусть общий объем его есть w_0 , причем он состоит из объема самого непористого вещества (элементов) w_B и из общего объема всех пустот w_{Π} . Тогда пористостью P мы будем называть отношение w_{Π} к общему объему системы w_0 :

$$P = \frac{w_{\Pi}}{(w_{\Pi} + w_B)} = \frac{w_{\Pi}}{w_0}.$$

Кроме того, введем, как обычно, так называемую долю заполнения U , представляющую собой отношение объема вещества w_B в пористом теле к общему объему w_{Π} пустот и вещества w_B , т. е.

$$U = \frac{w_B}{w_{\Pi} + w_B} = \frac{w_B}{w_0}.$$

Из этих определений следует, что

$$P + U = 1, \tag{1}$$

$$\begin{aligned} 0 &\leq P \leq 1 \\ 0 &\leq U \leq 1. \end{aligned} \tag{2}$$

Обратим внимание на свойства этих определений и соотношений (1) и (2). Из них видно, что P и U всегда положительны и безразмерны, а их численные значения лежат в интервале между нулем и единицей. Первый предел для $P = 0$ соответствует сплошному телу, не пористому вообще, и для него $U = 1$; второй предел при $P = 1$ соответствует максимально пористому телу, размеры элементов которого относительно так малы, что можно принять $U = 0$. Соотношение (1) показывает, что P всегда является дополнительным до единицы в отношении U . Перечисленные свойства тождественны со свойствами математической вероятности, всегда положительной и лежащей между 0 и 1. Поэтому формально величины P и U можно считать характеризующими некоторые вероятности [4].

Допустимо принять, что U есть вероятность для системы сложения заполнения элементами пористой системы конечного объема или вероятность того, что при возможном движении в этом объеме мы будем встречать среди пустот отдельные элементы (или их части) в данной системе. Соответственно P имеет смысл вероятности пустот в общей системе. Заметим еще, что, как и следовало ожидать для вероятности величины, P и U не зависят ни от природы элементов, ни от их геометрических размеров. Они определяют собой целесообразную общую шкалу пористых систем и к тому же допускают прямые экспериментальные простейшие измерения (по крайней мере для систем, где пористостью элементов можно пренебречь). Менее целесообразно пользоваться, как иногда делают, размерной величиной, представляющей собой объем пустот на единицу массы пористого тела.

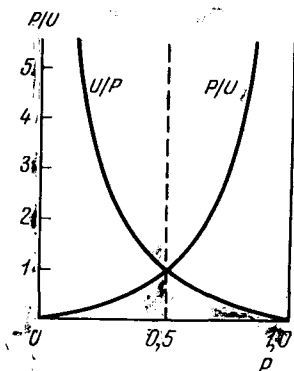
Введение пористости P , связанной с вероятностью пустот в пористой системе, является ценным только для начальной характеристики системы сложения, так как сведения о величине P не указывают на структуру системы, т. е. на особенности укладки элементов, даже когда их форма заранее определена. Очевидно, данной известной укладке отвечает вполне определенная пористость, но обратное заключение в общем случае неверно, т. е. найденной пористости может соответствовать вообще большое число упаковок даже для элементов определенной одной формы, и, конечно, бесчисленное множество упаковок элементов различной формы. Величина P является ценной для общей классификации системы по их пористости, что может оказаться полезным для практики. Она позволяет выделить системы с очень малой и с очень большой пористостью, так как значения ее могут колебаться в достаточно широком интервале. Не говоря даже о малотипичных, «практически» не пористых системах, таких, как отливки металлов, содержащие отдельные пустоты (флюктуации сплошности), все же приходится иметь в виду случаи малопористых систем, например горных пород, где $P \approx 0,001$. Возможно, верхним пределом является пористость волокнистых материалов фильтров, для которых нередко $P = 0,9999$. Пористость кипящего слоя зерен также очень велика, а если причислить к пористым системам также коллоидные растворы и взвеси (как нередко делают), то придется учитывать долю заполнения $U = 10^{-6}$ и ниже, т. е. пористость весьма близка к единице. Рассматривая здесь величины P и U , следует обратить внимание еще на одно их свойство, которое можно назвать законом или правилом обращения пористых структур.

ПРАВИЛО ОБРАЩЕНИЯ ПОРИСТЫХ СТРУКТУР

Из определения (1) следует, что P и U в теории совершенно равноправны, что и следовало ожидать для вероятностей двух противоположных событий (тело—пустота). Величины P и U взаимно дополняют друг друга до единицы. Это очевидное свойство приводит к п р а в и л у о б р а щ е н и я п о р и с т ы х с и с т е м, или к закону взаимности. Если имеем пористую систему, где объем пустот есть $w_{\text{п}}$, а объем вещества $w_{\text{в}}$, то при обмене этих величин ($w_{\text{п}}$ переходит в $w_{\text{в}}$) получаем новую пористую систему, в которой прежнее P переходит в новое значение U . Во второй системе пустоты отвечают веществу первой системы. Следовательно, можно написать, что $P \gtrless U$.

Это правило обращения пористых структур вполне в духе современного учения о симметрии физических систем, применяемого по отношению к макроскопической паре тело — антитело. Обращение пористых структур легко представить, если ввести отношение

$$\xi = \frac{P}{U} = \frac{P}{1-P} = \frac{1-U}{U}, \quad (3)$$



Р и с. 1. Зависимость величины ξ от пористости

которое входит в некоторые практические расчеты (например, в динамике коробки и в фильтрации). На рис. 1 показана зависимость ξ от пористости P для какой-либо системы. Обращая данную систему так, что $P \rightarrow U$, получим зеркальное изображение, в котором ξ^{-1} дано по отношению к U . Из соотношения (3) следует, что ξ изменяется от 0 до ∞ , причем видно, что $\xi = 1$ для систем, где $P = 0,5$. Можно называть системы, для которых $P \ll 0,5$, мало пористыми, тогда как системы с $P \gg 0,5$ следует считать весьма пористыми.

Правило обращения пористых систем вводит в рассмотрение дополнительные пористые системы. Пара дополняющих друг друга систем становится одна по отношению к другой в ситуацию «формы и отливки» или «негатива и позитива». Ценность этого правила при всей его очевидности состоит в том, что оно значительно снижает количество систем, которое необходимо описать статистически. Например, среди многочисленных систем роста выделяются достаточно распространенные системы с практически закрытыми порами. Сюда относятся пенопласты, губки, пены, а также малопористые тела, в которых поры являются включениями в виде сферических пор, например в продуктах спекания. Применяя к таким системам правило обращения структур, мы «превращаем» их в обратные системы, в которых отдельные «частицы» (ранее — поры) распределены с небольшим числом контактов или совсем лишены последних. Такие «антитела» аналогичны взвесам, или золям, которые допустимо изучать обычными методами статистики.

К этим системам примыкают «взвешенные», или «кипящие» слои сорбентов, где зерна мало касаются друг друга. Если «обернуть» систему из сферических зерен, то получаем сложное тело, состоящее из соединяющихся друг с другом сферических пор, находящихся в сплошной среде. Эта система аналогична структуре простейших губчатых систем. Заметим, что правило обращения структур для идеально правильных систем является чисто формальным, так как хотя обращение этих систем тоже дает обратные пористые структуры, но последним обычно не отвечают реализуемые в действительности системы (например, «обращение» структуры сетки или ткани или цеолита не дает ничего ценного).

МЕТОДЫ СТАТИСТИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ ПОРИСТЫХ СРЕД

В физике пористых систем следует различать две задачи: 1) описание деталей структуры самой пористой среды, 2) рассмотрение физических и физико-химических процессов, протекающих в этой среде. До настоящего времени эти задачи не были четко разделены, вследствие чего образовал-

ся некоторый порочный круг, когда физические процессы, например адсорбция или гидродинамика в пористых средах, не могли быть надлежащим образом описаны, так как структура пористой среды не была изучена. При попытках описать эту структуру изучением самих процессов терялась возможность их ясного описания. Разрыв этого круга является трудной задачей, так как применение независимых методов экспериментального изучения структуры тоже наталкивается на ряд специфических трудностей, особенно для высокодисперсных пористых систем. С другой стороны, особенности процессов в этих системах показывают, что эти процессы весьма структурно чувствительны и не имеют аналогов для непористых систем.

В системах сложения под структурой мы понимаем форму элементов и их взаимное расположение, которое связано с некоторым распределением контактов между ними. Последнее, впрочем, не вполне обязательно, если учесть, что к пористым средам можно отнести коллоидные системы типа золей, где число контактов между частицами чаще всего равно нулю. Продукты спекания порошков также состоят из частиц, контактирующих друг с другом по участкам площади, а не в точках. Однако многие системы состоят из соприкасающихся частиц, и потому вопрос о контактах нельзя исключить из описания таких систем.

Область применения статистики к пористым средам иногда определяют как новую отрасль чистой математики и называют статистической геометрией [5], так как здесь рассматриваются геометрические построения в трехмерном пространстве с помощью статистических методов. В математическом отношении это направление равноценно представлениям Минковского [6] о геометрии идеально упорядоченных упаковок шаров, связанным с представлением об особенностях трехмерного пространства и областях дисконтинуума.

Однако далее будет показано, что свойства пористых сред относятся к свойствам физических тел, и потому их теория является скорее физической теорией. В настоящее время имеется ряд попыток развивать несколько методов статистического описания пористых сред. Эти попытки можно кратко представить в виде трех методов: 1) эмпирические методы, 2) метод молекулярных аналогий и элементарной статистики, 3) методы общей статистической физики.

Эмпирические методы неоднократно предлагались для получения обычных статистических характеристик пористых систем, причем исследование этого направления относилось к выяснению факторов формы частиц; эти работы принципиального интереса не представляют и на них мы не останавливаемся. Более последовательной в этом направлении является попытка Шейдеггера с учениками [7] применить для описания структуры методы теории случайных функций. Вводя для пористых сред некоторую случайную функцию отрезков линии, авторы получают статистические моменты, функцию автокорреляции и находят спектр системы с введением ортогональной функции. Далее будет подробно описан этот метод и дана его критика.

Второй метод, названный методом молекулярных аналогий, развиваемый в наших работах [8], допускает аналогию между пористыми средами и молекулярными системами. Известно, что пористые среды неоднократно служили для описания различных молекулярных систем. Это видно, например, из истории развития физики кристаллов. Многие положения физики газового состояния построены на классических образах движущихся и сталкивающихся шаров. Наконец, в ряде работ с моделями случайно упакованных шаров делались успешные попытки описания структуры жидкостей (см. далее).

Указанные соображения дают повод считать, что обратный путь перехода от молекулярных систем к пористым структурам может привести к полезным результатам, если использовать данные молекулярной физики,

неоднократно проверенные на опыте. Обе системы имеют стохастические свойства, и поэтому выводы могут быть идентичными, хотя пористые системы отличаются от молекулярных не только размерами элементов, но главным образом отсутствием в них «теплого движения» и характеризуются иной функцией энергии взаимодействия самих элементов. Далее будут рассмотрены некоторые примеры применения метода молекулярных аналогий. Основным аппаратом здесь является элементарная статистика, которая позволяет решить ряд вопросов структуры пористой среды.

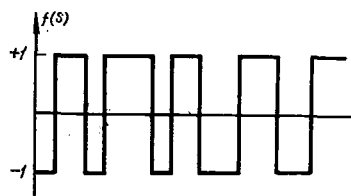
Третье направление находит отражение в двух областях. Во-первых, при дальнейшем развитии метода молекулярных аналогий допустимо в принципе построение для пористых систем, аналогичное статистике Гиббса. Затем, рассматривая статистические ансамбли пористых систем и вводя гамильтониан системы, содержащий вместо энергии ее аналог в виде новых переменных, определяющих собой сохранение массы, можно обычные понятия и теоремы физической статистики перенести и на пористые системы [7, 9]. Второй путь заключается в статистическом описании различных процессов переноса в пористых средах. Это направление ведет начало от классических работ Кирквуда с учениками [10] и в настоящее время развивается многими авторами [11]. Таким путем, не рассматривая подробностей структуры пористых тел, удастся статистически вывести и обосновать закон Дарси [2] и дать наиболее общее обоснование эффекта продольной диффузии в зерненном слое. Кинетика процесса массообмена в неоднородной пористой среде неоднократно рассматривалась в форме «случайного блуждания» в работах Шейдеггера [7] и Гиддингса [12]. Особенностью этого направления является отвлечение от описания структуры пористой системы и анализ процессов в условной неоднородной среде, которая здесь представляется столь сложной, что детали вообще не могут быть рассмотрены.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СЛУЧАЙНЫХ ФУНКЦИЙ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ПОРИСТЫХ СРЕД

Этот метод носит пока черты эмпирического расчета, но не исключено, что при развитии физики пористых сред в сочетании с общими физическими построениями он приобретет важное значение.

Проведем через пористую систему произвольную линию. На ней отметим участки, где она проходит через частицы системы, и другие участки, где она проходит через пустоты. Длины этих отрезков s являются случайными величинами. Введем функцию $f(s)$, которая в пористой среде может принимать два значения: $+1$ для пустот и -1 для отрезков, проходящих через частицы. Допустим, что пористая среда гомогенна, изотропна и неограниченно простирается в пространстве: тогда статистические свойства $f(s)$ не зависят от направления. Введенная таким образом функция принадлежит к классу случайных функций [13], обладающих определенными статистическими характеристиками, но не имеющих конкретного вида. Каждый частный вид ее, принимаемый в результате опыта, называется ее реализацией. Вид одной из таких реализаций функции $f(s)$ показан на рис. 2. Найдем важнейшие характеристики, определяющие свойства функции $f(s)$. Первой такой характеристикой является среднее значение ее \bar{f} , которое может быть представлено как

$$\bar{f} = \lim_{s \rightarrow \infty} \frac{\int_{-s}^{+s} f(s) ds}{\int_{-s}^{+s} ds}.$$



Р и с. 2. Значения функции $f(s)$ вдоль произвольной линии

С другой стороны, это среднее \bar{f} зависит от соотношения между пористостью P и долей заполнения U , и эта зависимость выражается в виде уравнения

$$\bar{f} = P - U = 2P - 1.$$

Эти рассуждения подтверждают справедливость правила обращения пористых структур, так как значение \bar{f} по абсолютной величине остается одним и тем же при замене P на U . Известно, что среднее является первым статистическим моментом; легко найти также высшие моменты, например, показать, что $\bar{f}^2(s) = 1$ и вообще, что все четные моменты равны 1, а нечетные — всегда равны \bar{f} . В самом деле, если n четное, то

$$\bar{f}^n = \lim_{s \rightarrow \infty} \frac{\int_{-s}^{+s} f^n(s) ds}{\int_{-s}^{+s} ds} = \lim_{s \rightarrow \infty} \frac{\int_{-s}^{+s} (f^2)^{n/2} ds}{\int_{-s}^{+s} ds} = \lim_{s \rightarrow \infty} \frac{\int_{-s}^{+s} 1^{n/2} ds}{\int_{-s}^{+s} ds} = 1;$$

если n нечетное, то

$$\bar{f}^n = \lim_{s \rightarrow \infty} \frac{\int_{-s}^{+s} f^n ds}{\int_{-s}^{+s} ds} = \lim_{s \rightarrow \infty} \frac{\int_{-s}^{+s} (f^2)^{n-1/2} f ds}{\int_{-s}^{+s} ds} = \lim_{s \rightarrow \infty} \frac{\int_{-s}^{+s} f \cdot 1^{n-1/2} ds}{\int_{-s}^{+s} ds} = \bar{f}.$$

В расчетах более удобно применять центральные моменты, когда среднее обращается в нуль, поэтому вместо $f(s)$ целесообразно ввести другую функцию $f'(s)$, которая связана с первой соотношением $f'(s) = f(s) - (2P - 1)$. Тогда $\bar{f}'(s) = 0$. Второй статистический момент характеризует дисперсию, но этого недостаточно для описания свойств исходной функции. Более важна автокорреляционная функция $K(s, s') = K(s, s + \tau)$ или просто $K(\tau)$. Она соответствует степени случайности случайной функции. По определению [13] имеем

$$K(\tau) = \lim_{s \rightarrow \infty} \frac{\int_{-s}^{+s} f(s) f(s + \tau) ds}{\int_{-s}^{+s} ds}.$$

Из уравнения для K следует, что $K(0) = 1$ и далее

$$K(\infty) = \bar{f}^2 = (2P - 1)^2.$$

Применяя центральные моменты и вводя $f'(s)$, находим

$$K'(\tau) = \lim_{s \rightarrow \infty} \frac{\int_{-s}^{+s} f'(s) f'(s + \tau) ds}{\int_{-s}^{+s} ds}.$$

Теперь получаем

$$K'(0) = 4(P - P^2),$$

$$K'(\infty) = 0.$$

Таким образом, мы дали простое описание любой пористой среды через ее статистические моменты и автокорреляционную функцию, причем эти характеристики связаны с пористостью P среды. Однако этого недостаточно для представления о распределении пустот и частиц в системе, т. е. о спектре системы.

Допустим, что функции $f(s)$ или $f'(s)$ являются стационарными случайными функциями, т. е. обладают тем свойством, что вид распределения всех s_1, s_2, \dots, s_n не зависит от выбора начала счета этих s_n . Это допущение для данной задачи можно считать правдоподобным. Для стационарных случайных функций вводится новая статистическая характеристика, называемая спектральной плотностью, определяющая спектр системы, причем здесь возможны два подхода: можно найти спектральное разложение самой функции или, как часто делают, найти спектр корреляционной функции, определенной, как было выше найдено. В последнем случае спектральная плотность в бесконечных пределах может быть представлена в общем виде как

$$S(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} K(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau.$$

При этом надо учитывать, что корреляционная функция $K(\tau)$ всегда четная. Написанная формула для $S(\omega)$ позволяет по заданной корреляционной функции находить спектральную плотность. С помощью формулы обратного преобразования Фурье можно найти корреляционную функцию для заданной спектральной плотности, а именно,

$$K(\tau) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} S(\omega) e^{i\omega\tau} d\omega.$$

Учитывая, что в данном случае функция $f(s)$ может принимать только два значения ($+1$ и -1), можно дать простое разложение этой функции в ряд, причем необходимо использовать функцию $f'(s) = f(s) - (2P - 1)$, так как для нее допустимо найти спектральную плотность, применяя каноническое разложение

$$f'_k(s) = \sum_{k=0}^{\infty} (U_k \cos \omega_k t + V_k \sin \omega_k t),$$

где U_k и V_k характеризуют дисперсию, и их можно считать равными для данной задачи.

Более удобно применять спектральное разложение в комплексной форме, и тогда для исходной функции типа $f'(s)$ можно написать [7, 14], что

$$f'_k(s) = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(k) e^{iks} dk,$$

откуда опять обратным преобразованием Фурье находим спектральную плотность

$$\varphi(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f'(s) e^{-iks} ds.$$

Считая спектральную плотность величиной комплексной, можно написать следующее выражение:

$$\varphi(k) = a(k) + ib(k),$$

где

$$a(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \cos ks f'(s) ds,$$

$$b(k) = -\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \sin ks f'(s) ds.$$

Тогда

$$f'(s) = 2 \int_{-\infty}^{+\infty} [a(k) \cos ks - b(k) \sin ks] dk.$$

Усредняя все возможные положения начала отсчета всех s , необходимо принять инвариантность выражения

$$c^2(k) = a^2(k) + b^2(k) = \varphi(k) \varphi^*(k),$$

где $\varphi^*(k)$ означает сопряженную комплексную величину. Выражение для $c^2(k)$ доказывает обоснованность статистической геометрии пористой среды и независимость ее от начала хода. Заметим, что в рассмотренном случае пористая среда в принципе изображается как совокупность налагающихся случайных волн, образующих функцию $f(s)$ с определенной дисперсией и корреляционной функцией, причем среднее значение связано просто с пористостью среды. Характерной длиной волны среды является величина $\lambda = 2\pi/k$. Такое рассмотрение аналогично теории «белого шума» в общей теории колебаний [15]. Среда предполагается совершенно изотропной и однородной; если допустить, что она анизотропна, то придется считать величины k и t векторами, и тогда анализ усложнится.

Здесь рассмотрены принципы теории, однако при ее практическом применении встречается большая трудность, состоящая в том, что основная функция $f(s)$, характеризующая пористую систему, имеет множество разрывов непрерывности по самому ее определению, поэтому спектр будет содержать огромное число гармоник. Попытки ортогонализации введением вспомогательных функций не привели к желаемым результатам. С этой целью была проведена искусственная модификация функции в виде «скругления углов», состоящая в замене прямоугольных кусков на рис. 2 системой синусоидальных волн разной частоты, но с одинаковыми амплитудами так, чтобы сохранить случайный характер функции $f(s)$. Таким путем практически оказывается возможным провести весь анализ.

В качестве примера укажем на следующий опыт. Анализируемый пористый образец песка был залит сплавом Вуда, после чего образовавшийся кусок был распилен и срез его отшлифован для анализа. Спектральное разложение сделано на линии конечной длины, для которой было осуществлено программирование и проведен расчет на счетной машине, что позволило дать коэффициенты для 14 гармоник. Зная экспериментальную величину пористости на линии, равную 26,8%, можно было сравнить коэффициенты по выведенным формулам с данными расчета, для которого получена пористость 26,3%. Первый коэффициент для основного тона ($n = 0$) просто связан с пористостью, именно $c_0 = |2P - 1|$. Для всех обертонов получено хорошее совпадение с опытными данными. Этот метод следует считать эмпирическим, так как он не дает общих представлений о структуре пористой системы.

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ АНАЛОГИЙ И ЭЛЕМЕНТАРНОЙ СТАТИСТИКИ

Применение элементарных расчетов теории вероятностей и ряда простейших молекулярных аналогий несмотря на простоту кажется нам перспективным при решении некоторых задач в теории пористых сред. Это само напрашивается, если мы станем на путь вероятностного описания последних.

Наиболее простыми по структуре являются системы, в которых понятие поры может быть четко определено. Например, в отливках металлов порами являются отдельные пустоты, имеющие характер «макроскопических дефектов». Отчасти к ним можно отнести продукты спекания в порошковой металлургии. На последних стадиях процесса спекания образуются отдельные сферические поры (после исчезновения многих из них при «залечивании»). Эти процессы подробно описаны в литературе [3]. Такие системы по правилу обращения структур можно считать обратными по отношению к коллоидным системам (золям). При малой концентрации таких пустот в сплошной среде доля заполнения U для пор сферической формы может быть представлена как $U = \frac{1}{6} \pi d^3 n$, где d — диаметр поры; n — концентрация (число пор на 1 см^3 , т. е. пористость $P = 1 - \frac{1}{6} \pi d^3 n$). Эти соотношения имеют смысл только при условии, когда объем всей системы заведомо больше объема всех взятых пор. Такие системы обладают очень малой пористостью и величина U близка к единице. Для их антиподов пористость, наоборот, велика; например, для золя с частицами диаметром $0,1 \text{ мк}$ даже при большой его концентрации 10^9 см^{-3} имеем $U = 10^{-6}$, т. е. пористость практически равна единице. Для таких «газоподобных» пористых сред, для которых поры являются флуктуациями сплошности, распределение пор в системе должно строго следовать закону Пуассона для вероятности редких событий, т. е. если ν есть среднее число пор в единице объема, то вероятность найти в нем $1, 2, 3, \dots, n$ пор равна

$$W(n) = \frac{\nu^n e^{-\nu}}{n!}.$$

Хорошо известно, что эта формула была блестяще подтверждена опытами с коллоидными растворами; по правилу обращения пористых систем следует считать, что формула имеет для них такую же степень точности. Практическое значение этого соотношения очевидно, так как оно позволяет оценить частоту дефектов в металлических отливках и в продуктах спекания.

Разобранный пример тривиален. Несколько менее известен пример описания структуры волокнистых материалов для фильтров. Эти материалы состоят обычно из гибких, достаточно длинных и тонких волокон, перепутанных друг с другом. На практике их применяют в виде слоев с очень большой пористостью (до $0,98-0,99$). Если эти волокна достаточно гибки и слои получаются путем сжатия материала, то волокна часто образуют много контактов друг с другом. Для некоторых расчетов по фильтрации необходимо оценить число контактов в единице объема слоя, а также распределение свободных отрезков между двумя соседними контактами. Обе задачи легко решаются применением элементарной статистики. Распределение числа контактов находим, решая задачу, аналогичную задаче для точек, случайно лежащих на отрезке (см. [13], стр. 109), и таким путем опять получаем распределение Пуассона. Прибегая к газо-кинетической модели длины свободного пробега газовых молекул, находим закон распределения свободных отрезков по Клаузиусу [16]

$$u_x = e^{-x/\lambda},$$

где λ — средний свободный отрезок; u_x — плотность вероятности свободного отрезка x . Впрочем, эта формула может быть получена и как частный случай распределения Пуассона при $n = 0$. Заметим, что в отличие от малопористых тел, в которых поры представляют собой вполне четкие образования, эти системы волокнистой структуры не имеют вообще определенных пор и могут быть описаны только статистическим путем.

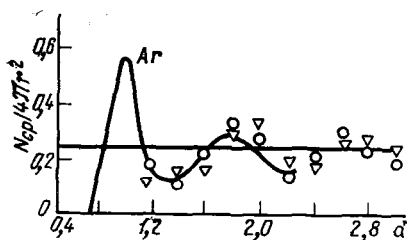
Рассмотрим, наконец, наиболее распространенные системы из укладки всевозможных зерен с промежутками, которым пытались придавать смысл «пор». Следует считать, что упорядоченное расположение зерен в объеме засыпки фактически невероятное событие, и потому мы такой случай не учитываем, обращая внимание на реальную упаковку макроскопических зерен одинакового размера и сферической формы. Нельзя считать, что такая упаковка в конечной оболочке является статистически однородной, т. е., что шары укладываются в ней хаотически. Имеются прямые опытные доказательства, что последнее возможно очень редко, и если пользоваться аналогиями, то обычные упаковки следует сравнить не с газоподобными системами, а скорее со структурой атомарной жидкости.

Остановимся на ряде экспериментальных работ, в которых приведены результаты изучения структуры засыпки макроскопических шаров. В работе Смита, Фута и Бюзанга [17], которая теперь часто цитируется, получалась засыпка свинцовой дроби (радиуса шаров 3,78 мм) в широком сосуде; для изучения распределения контактов в сосуд вливали 20%-ный раствор уксусной кислоты. После сливания раствора у каждого контакта получалось тонкое кольцо жидкости и при продолжительном выстаивании колонки в местах контактов шаров образовывался сухой осадок ацетата свинца, хорошо заметный в виде белого пятна. Разбирая колонку после высушивания, авторы считали число точек контакта на каждом шарике (для срединных слоев засыпки). Число промеренных шаров в каждом опыте составляло примерно от 1000 до 1500, и в результате опытов с разными пористостями засыпки авторы получили кривые распределения числа точек контакта на шар; при этом было найдено, что число контактов варьирует в пределах от 4—5 до 11—12 и среднее число лежит близ 8—9.

Различную пористость получали разными видами встряхивания слоев иногда с уплотнением под грузом. При пористости 0,43—0,45 кривые напоминают собой распределение Гаусса. Авторы пытались представить структуру такой неоднородной засыпки в виде смеси плотной гексагональной упаковки и просторной кубической упаковки в разных соотношениях. Эта работа долго оставалась малозамеченной, и лишь Хрубичек [18] высказал соображения о возможных ошибках с получением числа контактов 12 за счет близко расположенных, но не соприкасающихся соседних шаров; в этом случае существовал мениск жидкости, который потом рвался.

Позднее работы с укладками шаров проводились в связи с необходимостью обсуждения рентгеновских спектров простых жидкостей. В модельных опытах Менке [19] высыпал большое число стальных шариков на горизонтальную поверхность и измерял каждый раз расстояние между парой заранее отмеченных черных шаров. Он получил распределение взаимных расстояний, аналогичное тому, которое было найдено для функции радикального распределения по рентгеновскому спектру жидкой ртути. Принс [20] наблюдал похожую картину на семенах растений, насыпанных на стеклянную пластину, фотографируя их расположение и проводя концентрические окружности вокруг выделенных «центральных» зерен. Здесь также было подтверждено распределение, хорошо отображающее вид функции радиального распределения для жидкой ртути.

В своих первых попытках построения геометрических моделей структуры жидкости Дж. Д. Бернал обращает внимание на необходимость допущения существования в жидких телах упаковок, характеризующихся



Р и с. 3. Сравнение радиальной функции распределения для модели шаров с данными для жидкого аргона

осью симметрии пятого порядка, отсутствующих у кристаллических тел (частное сообщение, 1960 г.). В позднейших работах, развивая идею построения «статистической геометрии», Бернал [5] переходит к моделированию структуры простейших жидкостей при помощи стальных шаров, жестко скрепленных между собой и образующих различные характерные фигуры. Измеряя расстояния между тысячами таких шаров и обрабатывая данные машинными методами, он приходит к выводу о необходимости введения наряду с функцией радиального распределения еще функции координатного распределения чисел контактов, причем находит, что для жестких шаров координационное число 12 не реализуется вообще, и что это число представляет собой переменную величину.

Аналогичные опыты с жесткими шарами проводили Скотт [21] в Канаде и в нашей стране Штернберг [22]. В своих опытах Скотт наблюдал два типа случайных упаковок: случайную плотную упаковку с пористостью $P = 0,36$ и случайную просторную упаковку с пористостью $P = 0,41$. Эти данные полезно сопоставить с результатами работы Смита [17], в которой как раз для этих значений пористостей найдено распределение числа контактов и установлено, что число 12 встречается весьма редко. Статистические расчеты по опытным данным позволили вычислить отдельные значения для функции радиального распределения для моделей шаров и сравнить ее с данными для реальной жидкости. На рис. 3 показаны данные Бернала (кружки) и Скотта (треугольники); плавной кривой показан ход функции радиального распределения для жидкого аргона из данных по дифракции нейтронов. Первый максимум не получается в модели, поскольку она не дает возможности сближения жестких шаров на расстояния, меньшие их диаметра.

Следует, наконец, остановиться на результатах тщательно проведенных опытов Мореля и Хильдебранда [23]. Они получали шарики одинаковых размеров из затвердевшей желатины, которые в большом количестве вводились в желатиновый раствор того же удельного веса. При этом несколько шариков было покрашено в черный цвет, и они выделялись на однородном фоне, так как из-за одинакового показателя преломления шаров и раствора остальные шары были невидимыми. Взаимное расположение выделенных шаров фотографировалось на пленку через плоские стенки сосуда в двух перпендикулярных друг к другу направлениях. Применение несложной измерительной аппаратуры позволило определить взаимные расстояния между всеми выделенными шарами, причем в каждом опыте число измеренных расстояний составляло более тысячи. Опыты проводились с разными пористостями. Желая имитировать «тепловое расширение» жидкости и учитывая, что все шары были «невесомыми», авторы получали системы с повышенными значениями пористости: 0,49, 0,60, 0,61 и 0,739.

Кроме того, изучалось распределение меченых шаров в плотной упаковке. Для этого стеклянные шары одинакового размера помещались в раствор бромформа и четыреххлористого углерода так, что благодаря одинаковому показателю преломления все они становились невидимыми за исключением некоторых, покрашенных красками. Результаты много-

численных измерений позволили определить отдельные значения функции радиального распределения с помощью простого приближенного расчета.

Если число всех измерений разных расстояний x_i между шарами, выделенными окраской, есть $\sum_0^m x_i$ при m измерениях и если положить в пределе, что $m \rightarrow \infty$, то вероятность расстояния x_i равна

$$w_i = \frac{x_i}{\sum_0^{\infty} x_i}.$$

Если считать, что пара окрашенных шаров выбиралась случайно, то эту вероятность можно отнести ко всем шарам $(N - 1)$ системы, где какой-то один шар взят как центральный. Тогда число шаров системы с расстоянием r_i от какого-то одного центрального есть

$$\frac{(N - 1) x_i}{\sum_0^{\infty} x_i}.$$

Отсюда получаем число шаров на расстоянии r_1 от центрального и число их на расстоянии r_2 . Это позволяет вычислить число шаров в сферической оболочке между r_1 и r_2 или в ее объеме. Тогда число шаров в 1 см^3 этой оболочки n может быть представлено как

$$n = \frac{(N - 1) \sum_{r_1}^{r_2} x_i}{\sum_0^{\infty} x_i \int_{r_1}^{r_2} 4\pi r^2 dr}.$$

Разделив эту величину на среднюю плотность упаковки в конечном ее объеме V , т. е. на N/V , найдем отношение числа шаров в сферической оболочке (с расстояниями от r_1 до r_2 к среднему их числу на единицу объема упаковки. Эта величина по смыслу является функцией радиального распределения $W(r)$. Итак,

$$W(r) = \frac{V}{N} \frac{3}{4\pi} (N - 1) \frac{\sum_{r_1}^{r_2} x_i}{\sum_0^{\infty} x_i (r_2^3 - r_1^3)}.$$

Полученные значения $W(r)$ для всех опытов позволили оценить степень «расширения» системы по отношению к наиплотнейшей упаковке и получить на графиках ход функции $W(r)$ при разных пористостях. Вид графиков аналогичен кривой распределения для жидкой ртути, хорошо заметен первый максимум, но с увеличением пористости высота его делается все ниже, и он слабо виден при $P = 0,739$. Для наиплотнейшей упаковки получается дискретный спектр. Продолжая эти расчеты, мы нашли, что при $P = 0,49$ среднее число контактов на шар ν близко к 6; при $P = 0,6$ оно примерно равно 4 и для $P = 0,739$ составляет $\sim 1-2$. Отсюда видно, что при пористостях выше $P > 0,7$ система становится близкой к газоподобным системам, для которых функция радиального распределения $W = 1$.

Таким образом, шаровые упаковки всегда имеют сложную структуру, близко напоминающую структуру жидкости, и в механически стойких системах не имеется статистической гомогенности их строения. Система таких упаковок представляет собой «замороженную» структуру реальной жидкости без теплового движения. На эту аналогию указывал Гиддингс [12], говоря о мостиках рыхлости в упаковках. Мы должны подчеркнуть всеобщность явления образования жидкоподобных структур для шаровых упаковок. Очевидно, всякое сближение большого числа случайно скапливающихся шаров (или молекул) по самой природе явления должно дать жидкоподобную структуру, на что и ранее обращали внимание.

Данные рассмотренных работ, несмотря на различие методик, приводят к вполне согласованным выводам. Результаты работы Смига косвенно подтверждают данные других работ, в которых находили функцию радиального распределения, и его соображения о реальной упаковке как смеси наиплотнейшей и кубической грубо передают существующую структуру. Опытные данные по шаровым упаковкам указывают еще на перспективу направления изучения многих губчатых систем, которые по правилу обращения пористых структур являются антиподом по отношению к упаковкам шаров, т. е. для них в случае «идеальных» губчатых систем также следует ожидать вида функции радиального распределения, подобной той, которая найдена у жидких тел.

Метод случайных функций по Шейдеггеру едва ли целесообразен, так как дает чрезмерно тонкое разрешение пористой структуры и к тому же трудности спектрального разложения для разрывных функций делают этот метод громоздким. Однако этот метод можно модифицировать, если заранее учесть жидкоподобную структуру укладки зерен, не замеченную в опытах Шейдеггера при заливке песчинок металлом.

Более целесообразна методика, основанная на модуляции случайной функции. Плотные участки имеют условные центры с числом контактов 11 (или 12), и около них группируются более рыхлые участки с числом контактов 4—5. Оба вида участков более крупные, чем участки с отрезками у Шейдеггера. Введенные участки имеют размытые границы и можно, соответственно уменьшая чувствительность измерительной аппаратуры, получить разные виды реализации случайной функции $f(s)$ без разрывов непрерывности и построить спектр при разложении по известному методу, а также найти статистические характеристики. Развитие этого направления позволит решить ряд вопросов, относящихся к природе явления «грануляции» в реальной шихте сорбентов [8].

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ОБЩЕЙ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Ранее было отмечено, что в приложении статистической физики к пористым средам можно выделить два направления: в одном делаются попытки связать статистическое описание самих пористых сред с общей статистикой, тогда как в другом рассматриваются различные процессы в пористых средах на основании общих положений физической статистики. Кратко рассмотрим возможности общего описания самих пористых сред. Принципиально к системам «случайного» сложения большого числа элементов допустимо применять многие понятия статистики. Можно говорить об «энтропии» такой системы, вводить понятие «статистического ансамбля» и пр. Однако нужно иметь в виду, что для обычной засыпки «тепловое движение» частиц отсутствует (истинное движение молекул в частицах не имеет определяющего значения), т. е. эти системы следует считать находящимися при абсолютном нуле температуры. Вводя понятие ансамблей таких систем, можно показать, что они вообще дают

каноническое распределение по Гиббсу, но с введением иного — условного модуля канонического распределения θ_n , зависящего, очевидно, от пористости системы. Из общего выражения для средней энергии ансамбля следует выделить ту часть, которая связана с потенциальной энергией. Известно, что для жидких структур, к которым приближаются шаровые упаковки, это выделение вообще возможно. Пористая система находится под действием внешних сил: тяжести и действия стенок оболочки; кроме того, более общее значение имеют силы взаимодействия частиц, именно силы прилипания, адгезии. Эти силы определяют характеристики системы в процессе ее получения (взаимное трение частиц). Таким образом, общее выражение для вероятности dw_V данного состояния системы может быть представлено в форме выражения

$$dw_V = \frac{1}{Q_0} e^{-U/\theta_n} dV_1 dV_2 \dots dV_n,$$

где dV_k — элементы объема. Здесь $U = \sum U_{ik} \dots$ есть потенциальная энергия системы, а Q_0 — конфигурационный интеграл $Q_0 = \int e^{-U/\theta_n} dV_1 dV_2 \dots dV_n$.

Сложность расчета обусловлена тем, что необходимо учитывать непарные взаимодействия частиц в отличие от простейших попарных взаимодействий в молекулярных системах. Таким образом, все $u_{i,k} \dots$ являются функцией числа точек контакта на одну частицу. Если считать, что силы взаимодействия между частицами малы и вводить общую силу, зависящую от расстояния между частицами, то грубо приближенно можно потенциальную энергию взаимодействия определить как

$$U = \frac{1}{2} \frac{N^2}{V} \int_0^\infty u(r) g(r) 4\pi r^2 dr,$$

где $u(r)$ — потенциальная энергия взаимодействия частиц на расстоянии r , $g(r)$ — функция радиального распределения; N — общее число частиц; V — объем системы. Таким образом, вычисление состояния системы требует выяснения значений ряда функций и пока является сложной задачей.

Л и т е р а т у р а

1. Л. В. Радushkevich. Сб. «Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел». М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 281.
2. А. Э. Шейдеггер. Физика течения жидкостей через пористые среды. М., Гостоптехиздат, 1960, стр. 27.
3. Я. Е. Геугзин. Физика спекания. М., «Наука», 1967, стр. 259.
4. В. Н. Николаевский. Изв. АН СССР, ОТН, Механика и машиностроение, 1960, 41.
5. Дж. Д. Бернал. Сб. «Рост кристаллов», вып. 5. М., «Наука», 1965, стр. 149.
6. H. Minkowski. Gesammelte Abhandlungen. Bd. 3. Leipzig, 1911, S. 3.
7. A. E. Scheidegger. Advances in Hydrosience, 1, 161 (1964); H. D. Fara, A. E. Scheidegger. J. Geophys. Res., 66, 3279 (1961).
8. Л. В. Радushkevich. Докл. АН СССР, 57, 471 (1947).
9. A. E. Scheidegger. Geofisica Pura et Appl., 30, 17 (1955); J. Geophys. Res., 66, 3273 (1961).
10. J. H. Irving, J. G. Kirkwood. J. Chem. Phys., 18, 817 (1950); R. J. Bearman, J. G. Kirkwood. J. Chem. Phys., 28, 136 (1958).
11. G. I. Taylor. Proc. Roy. Soc., A201, 192 (1950); P. G. Saffman, G. I. Taylor. Proc. Roy. Soc., A245, 312 (1958); R. H. Aronow. Proc. Nat. Acad. Sci., 50, 1066 (1963).
12. J. C. Giddings. Dynamics of Chromatography, part 1. N. Y., M. Dekker, Inc., 1965.
13. Е. С. Вентцель. Теория вероятностей. М., «Наука», 1964, стр. 109, 370, 419.

14. *J. E. Moyal*. J. Roy. Statist. Soc., B9, 150 (1949).
15. *Цзянь Сюэ-Сянь*. Техническая кибернетика. М., ИЛ, 1956, стр. 177, 194.
16. *Л. В. Радущкевич*. Ж. физ. химии, 40, 965 (1966).
17. *W. O. Smith, P. D. Foote, P. F. Busang*. Phys. Rev., 34, 1271 (1929).
18. *J. Hrubisek*. Kolloid-Beihefte, 53, 385 (1941).
19. *H. Menke*. Phys. Z., 33, 593 (1932).
20. *J. A. Prins*. Naturwissenschaften, 19, 435 (1931).
21. *G. D. Scott*. Nature, 188, 908 (1960).
22. *А. А. Штернберг*. Сб. «Рост кристаллов», вып. 5. М., «Наука», 1965, стр. 179.
23. *W. E. Morell, J. H. Hildebrand*. J. Chem. Phys. 4, 224 (1936).

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ ПРИ ПОМОЩИ МЕТОДА ВАКУУМНОГО ДЕКОРИРОВАНИЯ

В. М. ЛУКЬЯНОВИЧ, В. И. ТРОФИМОВ

Институт физической химии АН СССР, Москва

В настоящее время можно считать общепризнанным то важное значение, которое получили в современном естествознании структурные методы исследования. Они позволяют изучать элементы внутренней структуры объектов, представить объекты в виде сложной системы взаимосвязанных элементов и на этой основе объяснить их свойства [1].

Среди структурных методов все более важную роль играет электронная микроскопия, прежде всего благодаря универсальности и широкому диапазону приложения. Эффективное применение электронной микроскопии иногда позволяет сравнительно быстро получать результаты фундаментального научного значения. Например, достаточно было одного надежно поставленного эксперимента с тонкими пленками полимеров, чтобы на основании электронно-микроскопических и дифракционных данных установить складчатую конфигурацию молекул кристаллизующихся полимеров [2]. Этот факт привел к коренному пересмотру представлений о структуре таких полимеров.

В области адсорбционных исследований электронная микроскопия пока не имеет подобных достижений, хотя некоторые результаты ее применения здесь можно отметить. Так, электронно-микроскопические наблюдения позволили установить, что пористые тела — адсорбенты разделяются на две группы: тела глобулярного (корпускулярного) и губчатого строения [3, стр. 239]. Далее, при помощи метода реплик были прослежены последовательные стадии формирования монослоя при адсорбции из раствора молекул жирных кислот на поверхности стекла: возникающие вначале изолированные островки постепенно сливаются [4].

Однако в последнее время становится ясным, что для развития представлений в области адсорбционных взаимодействий наиболее интересен метод декорирования, позволяющий получать новые данные о реальной структуре поверхности твердых тел. Метод основан на избирательном выделении на особых, активных местах такой поверхности частиц тяжелых металлов или их соединений размером в несколько десятков или сотен ангстрем, доступных наблюдению в электронном микроскопе.

Можно различать следующие виды декорирования:

1. Электрическое декорирование — выявление электрически заряженных участков поверхности путем осаждения на них противоположно заряженных частиц, обычно частиц коллоидных растворов. Таким способом, в частности, было показано равномерное распределение заряда по длине коллоидных нитевидных частиц пятиокси ванадия (см. [3, стр. 139]), характерная форма заряженных областей и их границ на полупроводниках [5]. Недавно таким способом было непосредственно показано зарядение поверхности кристалла K_2SO_4 в результате радиоактивного распада и удаление заряда при отжиге [6].

2. Химическое декорирование — обнаружение особых, активных мест поверхности, проявляющих себя как избирательные центры кристал-

лизации при выделении новой фазы в результате химической реакции на ранней стадии кристаллизации. Таким путем, например, были выявлены центры скрытого изображения в экспонированных зернах фотоэмульсий (см. [3, стр. 171]), показано слоистое распределение примесей в кристалле кремния, выращенного по методу Чохральского [5].

3. Вакуумное декорирование — выявление элементов микрорельефа поверхности атомного масштаба и дефектов кристаллической решетки в результате выделения на них частиц металлов после напыления в вакууме.

Следует, впрочем, добавить, что приведенная классификация неполна и в известной степени условна, так как силы, обуславливающие декорирование, во всех случаях одной природы — электрические. Поэтому декорирование различными способами может приводить иногда к сходным результатам.

В данной статье будет рассмотрено лишь вакуумное декорирование, дающее возможность, в отличие от других методов декорирования, изучать также микрогеометрию поверхности. Статья представляет собой в основном сжатый обзор литературы с включением последних работ авторов по рассматриваемому вопросу.

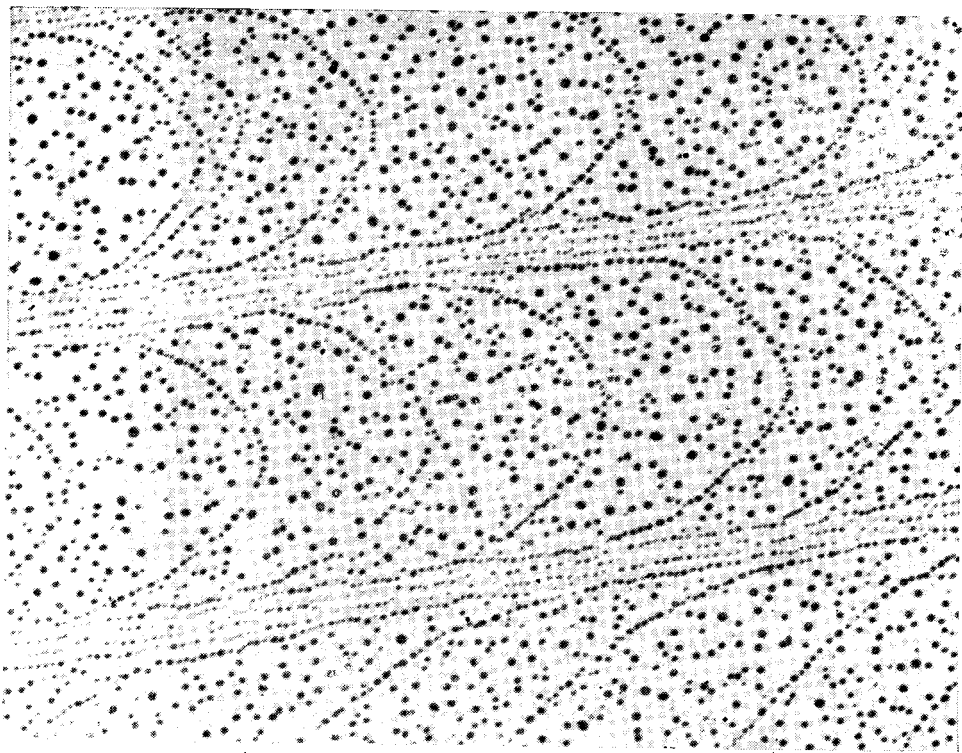
ВАКУУМНОЕ ДЕКОРИРОВАНИЕ

Следует сразу же подчеркнуть, что метод вакуумного декорирования находится на ранней стадии своего развития и теоретические основы его применения почти не разработаны. Это означает, что круг объектов, к которым приложим метод, весьма ограничен, и в общем случае нельзя предвидеть, какие системы и при каких конкретно условиях эксперимента могут быть изучены данным методом. Немало неясного остается и в механизме самого декорирования. Рассмотрим вначале основные экспериментальные результаты.

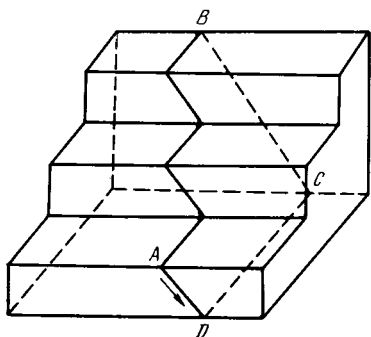
Декорирование ионных кристаллов. В подавляющем большинстве работ объектами исследования служили кристаллы щелочно-галогидных солей, обычно NaCl и KCl. Впервые метод вакуумного декорирования был предложен Бассеттом [7] в 1958 г., и с тех пор техника эксперимента в основном осталась без изменений. Свежерасколотый кристалл помещают в вакуум, нагревают до 100—200°C и на поверхность скола термическим испарением наносят осадок золота с расчетной толщиной слоя 5—10 Å. Затем наносят сплошную углеродную пленку толщиной ~100 Å, отделяют ее (вместе с захваченными частицами золота) от кристалла и изучают в электронном микроскопе. В этих условиях сплошная пленка золота не возникает, а образуются отдельные частицы размером в несколько десятков ангстрем. Характер расположения этих частиц и является предметом исследования.

На рис. 1 приведена типичная картина, возникающая при декорировании поверхности (100) скола кристалла каменной соли. Здесь видны частицы, расположенные как беспорядочно, так и закономерно — в виде линий. Установлено, что первые из них образуются на гладких участках поверхности, а вторые — на ее геометрических неоднородностях (ступеньки скола, следы скольжения и т. д.)

Непосредственно измерить высоту ступеньки на таких микрофотографиях не представляется возможным, но это можно [7] сделать в тех случаях, когда ступень пересекается следом скольжения. Известно, что для кристалла NaCl обычным является скольжение типа (110) [110]. В результате скольжения одной части кристалла относительно другой по плоскости ABCD (рис. 2) в направлении, указанном стрелкой, возникает след скольжения AB, который после пересечения террасы отклоняется на величину, равную ее высоте. Измерив величину отклонения на снимке и поделив-



Р и с. 1. Типичная картина декорирования поверхности скола NaCl , выполненного на воздухе
Увеличение $\times 50\,000$



Р и с. 2. Схема взаимодействия следа скольжения AB с террасой

ее на число ступеней в террасе, можно получить высоту отдельной ступеньки. Для случая, приведенного на рис. 3, высота ступени составляет $\sim 3 \text{ \AA}$. Следовательно, большинство ступеней в этой террасе должны быть моноатомными, так как расстояние Na — Cl в кристалле равно $2,81 \text{ \AA}$.

Таким образом, при помощи этого метода можно выявлять элементы поверхностного рельефа (ступеньки) с высотой, равной межплоскостному расстоянию кристалла. Этот чрезвычайно высоко чувствительный метод может быть применен для изучения самых незначительных изменений рельефа поверхности в результате различных внешних воздействий. Так, при его помощи было обнаружено тонкое скольжение в кристаллах KBr [8].

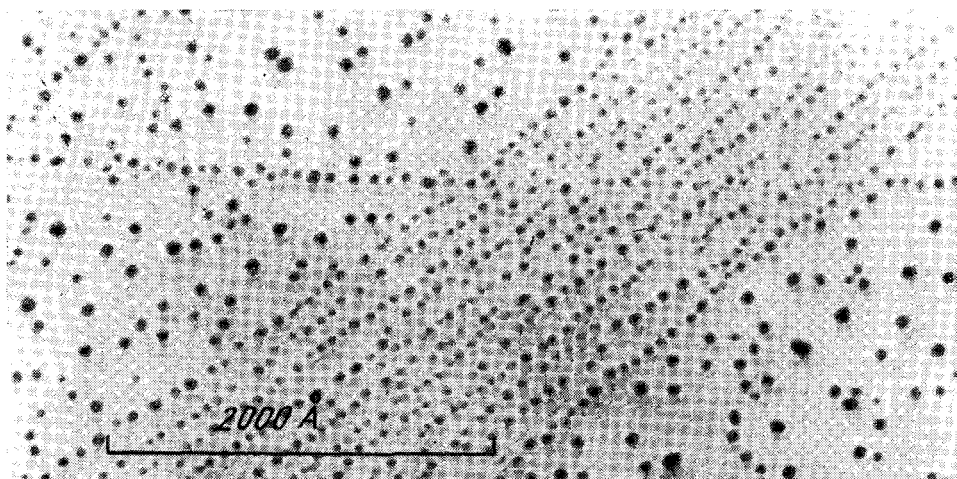
Бетге и Келлер [9—11] применили этот метод для изучения процессов испарения с поверхности кристаллов NaCl. Поскольку испарение происходит в первую очередь с дефектных мест, то на поверхности образуются характерные фигуры термического травления. В местах выхода на поверхность краевых дислокаций наблюдаются кольцевые ступеньки, а около винтовых — спиральные (рис. 4). В этом состоит преимущество метода перед химическим травлением, которое не «различает» винтовые дислокации от краевых.

При умышленном введении в кристалл примесей ионов иной валентности (например, Ca^{2+}) на фигурах термического травления наблюдаются зубцы (см. рис. 4) [12]. Это объясняется тем, что такие ионы имеют более прочную связь с решеткой кристалла, чем ионы матрицы, и поэтому процесс испарения на них задерживается. Следовательно, метод декорирования может быть применен для изучения распределения примесей на поверхности кристалла. Всякого рода неоднородности (пустоты, частицы примесей коллоидных размеров), выходящие на поверхность, вызывают искажение структуры скола, что также отражается на картинах декорирования.

В результате того, что метод декорирования позволяет обнаруживать весьма тесно расположенные дислокации и ступеньки, при его помощи можно выявлять границы между блоками мозаики с большим углом разориентации (вплоть до $\sim 10^\circ$).

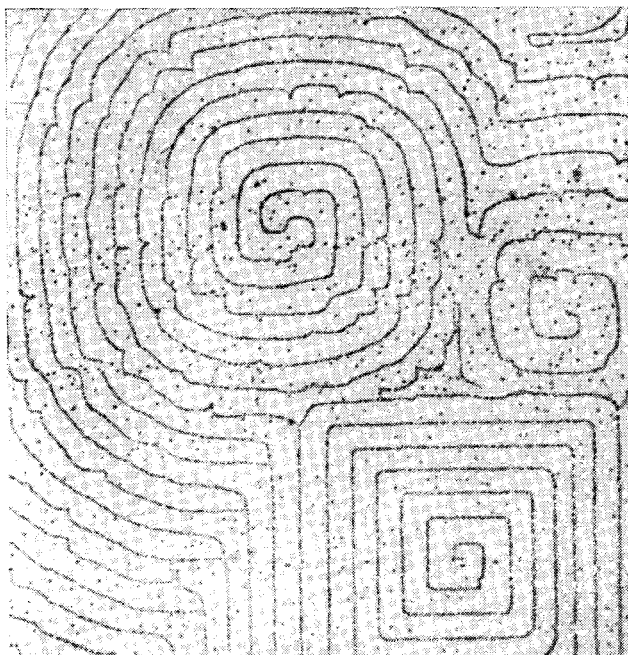
Анализ картин декорирования позволяет получить дополнительную информацию о микрорельефе поверхности. Если на поверхности встречаются две ступени одинаковой высоты, то они сливаются в одну. Если же взаимодействуют ступени разной высоты, это приводит к появлению дополнительной ступени. Можно определить также направление движения ступени, применяя повторное декорирование. С этой целью вначале проводят слабое декорирование, затем кристалл подвергают термическому травлению (небольшие частицы золота не препятствуют движению ступени) и снова проводят декорирование. Легко различимые между собой частицы золота первого и второго декорирования служат отметками, позволяющими определить положение ступени до и после травления [13].

Теперь вернемся снова к рис. 1. Такая картина получается, если скалывание кристалла выполняют на воздухе и непосредственно после этого производят декорирование. Впоследствии было показано, что поверхность кристалла очень чувствительна к парам воды, содержащимся в воздухе. При раскалывании в вакууме поверхность скола весьма гладкая, наблюдаются отдельные прямолинейные ступени скола, в большинстве случаев моноатомные. При незначительной экспозиции на воздухе получают картины, подобные приведенной на рис. 1. Это связано с тем, что молекулы воды в первую очередь адсорбируются на ступенях скола [14]. Затем в этих областях образуется поверхностный раствор, а при помещении кристалла в вакуум для декорирования растворенный материал рекристаллизуется. При этом под действием поверхностного натяжения раствора происходит закругление ступеней. При сильном увлажнении на воздухе

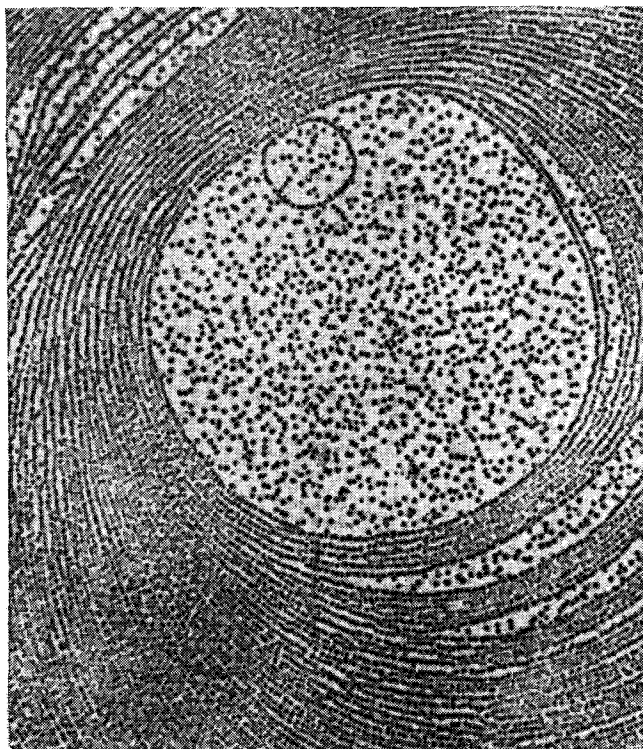


Р и с. 3. Картина декорирования кристалла NaCl, полученная в результате пересечения террасы следом скольжения *AB*

Увеличение $\times 250\,000$



Р и с. 4. Фигуры термического травления кристалла NaCl, легированного ионами Ca^{2+} [11]

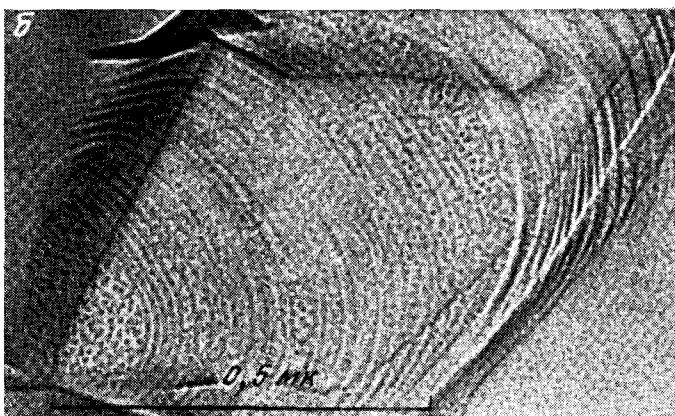
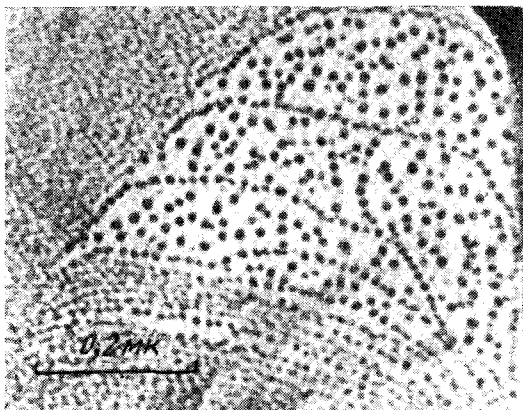


Р и с. 5. Картина декорирования кристалла NaCl, подвергнутого сильному воздействию атмосферной влаги [15]

на поверхности кристалла возникает террасчатая структура, содержащая ступени различной высоты (рис. 5) [15].

Теперь на одном примере рассмотрим значение, которое могут иметь подобные сведения о строении поверхности твердых тел для адсорбционных исследований. В лаборатории А. В. Киселева были получены изотермы низкотемпературной адсорбции благородных газов на порошкообразных сорбентах — кристаллах NaCl и KCl, полученных способом возгонки. Изотермы имели необычную волнообразную форму. Это можно понять, если допустить, что на поверхности кристаллов имеется ограниченный набор участков, отличающихся энергией связи. Мы провели исследование поверхности этих кристаллов (имевших в среднем размер в несколько микрон) методом декорирования; типичные микрофотографии приведены на рис. 6. Как следует из снимков, на поверхности кристаллов имеется значительное количество ступеней, нередко образующих сплошные террасы. Наблюдаемая здесь картина подобна той, которая описана в [15].

Поскольку в обоих случаях кристаллы подвергались действию атмосферной влаги, то есть основание считать, что и в нашем случае ступенчатая структура возникла в результате образования и затем рекристаллизации поверхностного раствора. Эти ступени могут служить предпочтительными местами для адсорбции не только молекул воды, но и благородных газов. При определенных условиях (достаточно низкие температуры



Р и с. 6. Картины декорирования отдельных кристаллов NaCl (а) и KCl (б) из порошкообразных сорбентов [16]

по сравнению с двумерной критической температурой и достаточно высокая энергия взаимодействия адсорбат — адсорбат) это может приводить к появлению уступов на изотермах адсорбции [16].

В работах Палатника с сотр. [17, 18] метод декорирования был применен для изучения процессов роста поли- и монокристаллических слоев NaCl. Авторы определили условия, при которых рост осуществляется путем образования дву- и трехмерных зародышей, а по параметрам фигур роста вычислили пересыщение и радиусы критических зародышей.

Другие приложения метода. Грицаенко и Самогин [19] разработали метод декорирования применительно к изучению глинистых минералов — каолинита и диккита. На поверхности минералов авторы обнаружили ступеньки высотой 7 Å и непосредственно показали двуслойную структуру диккита. Хенниг [20, 21] при помощи этого метода получил количественные данные о концентрации вакансий в монокристаллах графита и о подвижности в них атомов бора.

Декорирование металлов осложнено прежде всего трудностями, связанными с необходимостью получения гладкой поверхности объектов. Электрополировка здесь недостаточна [22]. Более удачным оказалось термическое травление тонкой пленки серебра [23]. Последующее декорирование позволило выявить следы скольжения на поверхности серебра и по характеру их взаимодействия идентифицировать различные кристаллографические микрогрani.

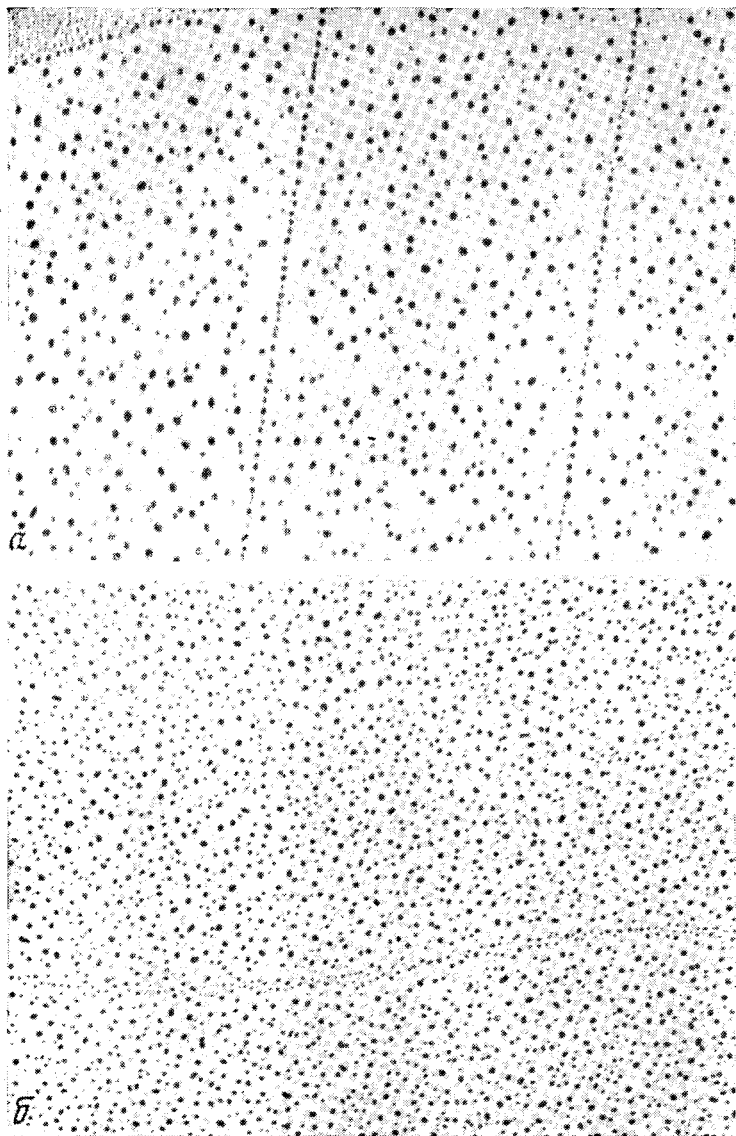
Наконец, следует отметить работу по обнаружению методом декорирования кристаллических участков в стеклообразном материале [24] и попытку выявить кристаллографические плоскости в кристаллах мыл [25].

О механизме вакуумного декорирования. Несмотря на то, что к настоящему времени при помощи метода декорирования проведено уже довольно большое число работ, механизм этого явления остается неясным. Вместе с тем выяснение механизма декорирования позволит определить границы применимости метода и даст возможность более четко интерпретировать полученные результаты. Еще Бассетт [7] отмечал, что, по-видимому, здесь существенную роль играет поверхностная миграция атомов декорирующего металла. Атомы металла, попадая на поверхность кристалла, мигрируют по ней и, сталкиваясь, образуют агрегаты, которые становятся энергетически устойчивыми после того, как превысят размер критического зародыша. Дальнейший их рост происходит за счет присоединения отдельных атомов, мигрирующих по поверхности. Поскольку образование зародыша на неоднородностях поверхности облегчено, то в этих местах они будут образовываться в первую очередь, что и приводит к эффекту декорирования. Частицы на ступеньках, расположенных в середине террасы, должны быть меньшего размера, чем на гладкой поверхности, и располагаться более часто, а частицы на ступеньках, граничащих с гладкой поверхностью, должны иметь промежуточный размер. Подтверждением этому может быть рис. 3.

Вопрос о преимущественном образовании зародышей на ступеньках был рассмотрен теоретически в работе [26]. Из результатов этой работы следует, что декорирования макроскопических ступеней следует ожидать только в тех случаях, когда величина краевого угла смачивания меньше 45° или находится между 50 и 105° , причем максимальный эффект должен наблюдаться при краевом угле $\sim 90^\circ$. Эти выводы авторы проверили экспериментально и обнаружили, что кадмий ($\theta = 135^\circ$) не декорирует каменную соль, а золото ($\theta = 95^\circ$) дает четко выраженный эффект декорирования. В свете этой теории, видимо, можно понять, почему не наблюдается декорирования золотом поверхностей слюды и цинка [9]. Однако к выводам этой теории (особенно количественным) следует относиться весьма критически, так как применение термодинамических понятий к агрегатам, содержащим небольшое число атомов, вряд ли можно считать обоснованным. Строгое решение этого вопроса возможно только при квантовомеханическом подходе.

Остается также невыясненным вопрос о том, на каких местах гладкой поверхности образуются беспорядочно расположенные частицы золота. В ряде работ [27, 28] отмечалось, что плотность этих частиц (число частиц на единице поверхности) меняется слабо с изменением экспериментальных условий, оставаясь в пределах $10^{11} - 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Так как поверхностная плотность точечных дефектов в NaCl при этих условиях также составляет величину того же порядка, то было высказано предположение, что беспорядочно расположенные частицы золота возникают именно на этих дефектах. Для проверки этой гипотезы необходимо иметь кристалл с концентрацией точечных дефектов заведомо большей, чем равновесная.

С этой целью мы подвергли кристалл каменной соли γ -облучению на источнике Co^{60} в течение 12 час при интенсивности 1 Мрад/час. Под действием облучения в кристалле возникло большое количество точечных дефектов (F -центров). Концентрация F -центров была определена оптическим методом поглощения и оказалась равной $2,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Затем сколы облученного и необлученного кристаллов помещались в вакуумную установку и при 200°C на них конденсировался осадок золота с расчетной толщиной $\sim 5\text{\AA}$.



Р и с. 7. Картина декорирования исходного (а) и облученного (б) кристаллов NaCl

Как можно видеть из приведенных снимков (рис. 7), плотность зародышей золота на необлученном кристалле заметно меньше, чем на облученном. Подсчет показывает, что плотность зародышей золота на облученном кристалле составляет $3,4 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, а на необлученном — $1 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ и почти совпадает с поверхностной плотностью радиационных дефектов ($3,6 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$). После отжига кристаллов различие между плотностями зародышей на облученном и необлученном кристаллах сглаживается. По-видимому, точечные дефекты так же, как и другие неоднородности поверхности, являются активными местами в процессе зародышеобразования [29]. Для окончательного решения этого вопроса требуются дальнейшие исследования.

Таким образом, метод вакуумного декорирования позволяет получать разнообразные сведения о физической природе неоднородности поверхности твердых тел, что имеет принципиальное значение для развития теории адсорбционных взаимодействий. Дальнейшие исследования потребуются для выяснения остающегося пока открытым вопроса о природе сил, обуславливающих эффект декорирования для различных систем.

Л и т е р а т у р а

1. Б. М. Кедров. *Философская энциклопедия*, т. 3. М., Политиздат, стр. 562.
2. A. Keller. *Phil. Mag.*, 2, 1171 (1957).
3. В. М. Лукьянович. *Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях*. М., Изд-во АН СССР, 1960.
4. L. O. Brockway, R. L. Jones. *Contact Angle, Wettability and Adhesion*. Washington, 1964, p. 275.
5. Г. И. Дистлер. Сб. «Исследования в области поверхностных сил». М., «Наука», 1967, стр. 84.
6. В. В. Громов, В. И. Трофимов, В. М. Лукьянович, В. И. Спицын. Докл. АН СССР, 178, 1307 (1968).
7. G. A. Bassett. *Phil. Mag.*, 3, 1042 (1958).
8. G. A. Bassett. *Acta Metallurg.*, 7, 754 (1959).
9. H. Bethge. *Phys. Stat. Sol.*, 2, 775 (1962).
10. H. Bethge. *J. Phys. and Chem. Solids*, 28, 623 (1967).
11. К. В. Келлер. Сб. «Рост кристаллов», вып. 7. М., «Наука», 1967, стр. 171.
12. H. Bethge. *Surface Sci.*, 3, 33 (1965).
13. H. Bethge. *Optik*, 23, 462 (1965/1966).
14. M. Hucher, A. Oberlin. *Compt. rend.*, 252, 3081 (1961).
15. H. Bethge, M. Krohn. *Adsorption et croissance cristalline*. Paris, CNRS, 1965, p. 389.
16. Б. Г. Аристов, А. В. Киселев, В. М. Лукьянович, В. И. Трофимов, С. Шнигуль. *Ж. физ. химии*, 42, 989 (1968).
17. В. М. Косевич, В. М. Москалев, Л. С. Палатник. *Кристаллография*, 11, 808 (1956).
18. В. М. Косевич, Л. С. Палатник, В. М. Москалев. *Физика тв. тела*, 8, 2484 (1966).
19. G. S. Gritsaenko, N. D. Samotoin. *Proc. Intern. Clay Conference*, vol. 1, Ierusalem, 1966, p. 391.
20. G. R. Hennig. *J. Chem. Phys.*, 42, 1167 (1965).
21. G. R. Hennig. *Appl. Phys. Letters.*, 4, 52, 55 (1964).
22. S. Asunmaa, A. Tiner. *Trans. Metall. Soc. AIME*, № 230, 1507 (1964).
23. J. G. Allpress, J. V. Sanders. *Phil. Mag.*, 9, 645 (1964).
24. W. Skatulla, *Silikattechnik*, 13, 19 (1962).
25. J. Kempe. *Z. Chemie*, 5, 158 (1965).
26. B. K. Chakraverty, G. M. Pound. *Acta Metallurg.*, 12, 851 (1964).
27. G. Summer. *Phil. Mag.*, 12, 767 (1965).
28. T. Inuzuka, R. Ueda. *Surface Sci.*, 8, 445 (1967).
29. В. И. Трофимов, В. М. Лукьянович. *Физика тв. тела*, 10, 1889 (1968).

ДИСКУССИЯ

А. П. Карнаухов (Институт катализа СО АН СССР, Новосибирск). Заключение Дубинина [1] о необходимости получения более исчерпывающей информации о природе и строении пористого тела совпадает с нашим мнением [2] о важности изучения структуры реальных твердых тел для достижения успехов в последующих теоретических обобщениях. Представления о пористом твердом теле до недавнего времени развивались на основе идеализированной модели цилиндрических пор. К настоящему времени высокого совершенства достиг электронный микроскоп, с помощью которого можно рассматривать основные элементы пористой структуры реальных твердых тел, определять их форму, взаимное расположение, размеры и т. д.

Оказалось, что картина внутреннего строения твердого тела столь сложна, что появилась опасность чрезмерной детализации в ущерб разумным обобщениям. Однако А. В. Киселевым, В. М. Лукьяновичем, Л. В. Радужкевичем и С. П. Ждановым это многообразие было классифицировано; пористые тела разделены ими на две большие группы — корпускулярного и губчатого строения (или [3] — на системы сложения и системы роста). Было обнаружено, что среди первых весьма многочисленна подгруппа тел глобулярного строения. Эти факты стимулировали новые теоретические исследования. Киселев [4] рассмотрел адсорбционные явления в глобулярных системах и строение глобулярного тела — силикагеля; Радужкевич [5] создал точную теорию первого этапа капиллярной конденсации вблизи точек контакта глобул; мы [6] — приближенную теорию последующих этапов и теорию капиллярно-конденсационного гистерезиса; Шукин [7] — теорию прочности пористых тел глобулярного строения; Неймарк и Шейнфайн [8] — теорию приготовления силикагелей с заданными параметрами структуры пор; Слинько и сотр. [9] теоретически решили задачу создания катализаторов и носителей с оптимальной структурой пор, составленных из сферических частиц. Такие структуры экспериментально были созданы В. А. Дзисько в виде совокупности мелких первичных частиц с развитой поверхностью, склеенных в крупные вторичные глобулы, промежутки между которыми представляют широкие транспортные поры.

Дальнейшее развитие этих исследований дано в работах [10—16]. Уэйд [15] экспериментально проверил наши расчеты [6] сокращения доступной поверхности адсорбционной пленки на глобулярном адсорбенте по мере развития процесса сорбции. Измерение им удельной поверхности s сферических частиц окиси алюминия с преадсорбированной при разных относительных давлениях p/p_s и замороженной при -196°C водой показало хорошее совпадение вычисленных по нашему методу и опытных величин s . Уэйд и Венейбл [16] подробно рассмотрели описанный нами механизм капиллярно-конденсационного гистерезиса и пришли к выводу, что в глобулярных системах объемное заполнение пор действительно

должно соответствовать слиянию седловидных менисков. Однако для опорожнения пор ими найдено несколько лучшее приближение, чем в [6]. Они показали, что испарение конденсата может быть лучше описано, если оно соответствует образованию не сферического мениска, вписанного в горло поры, а мениска более сложного профиля, соответствующего большему p/p_0 (т. е. несколько более раннему опорожнению, чем предсказывалось нами). Однако при этом получено лишь небольшое различие.

Недавно в работах [17, 18] теоретически рассмотрено вдавливание ртути в глобулярные пористые тела и найдено, что скачкообразное заполнение объема пор, как и отмеченное нами испарение капиллярного конденсата, контролируется размерами сужений. Мениск ртути в момент скачка на основании этого анализа должен иметь более сложный профиль, кривизна которого несколько отличается от предсказываемой простейшим приближением для мениска круглого профиля. Этот теоретический анализ хорошо подтвердился на моделях из стеклянных и полимерных шариков и из частиц песка.

Другим распространенным типом пористой структуры обладают кристаллические тела с щелевидными порами (байеритная окись алюминия, некоторые виды сажа, окиси магния, глинистые минералы, сублимированная моноокись свинца, графит). Капиллярно-конденсационный анализ часто не может быть применен к этим системам из-за малой ширины пор. Однако заполнение этих пор приводит к резкому перелому кривых зависимости объема жидкого адсорбата от толщины адсорбционной пленки, что дало возможность де-Буру с сотр. [19] оценить их ширину (t -метод). Мы применили этот метод в сочетании с электронно-микроскопическим для исследования структуры пор в окиси алюминия и показали, что при прокаливании байеритной гидроокиси в результате перекристаллизации и выделения воды происходит образование щелевидных пор, имеющих весьма высокую удельную поверхность, но небольшую ширину, зависящую от температуры прокалывания. Новые исследования дают все новые и новые данные о реальной структуре пористых тел. Цилиндрическая форма пор была найдена у диатомитов, анодных окисноалюминиевых пленок, хризотил-асбеста, метагаллуизита, восстановленных окислов железа. Окиснованадиевые катализаторы имеют характерную палочкообразную форму. Бемитная окись алюминия, сепиолит, аттапульгит, бумага, асбест составлены из иглообразных и нитеобразных частиц. Наличие бутылкообразных пор уже давно доказано во многих системах травления и, в частности, в пористых стеклах и углях. Вероятно, уже сейчас можно суммировать эти данные, выделив следующие основные типы пор реальных твердых тел в порядке их распространенности: поры между частицами сферической формы, щелевидные поры, бутылкообразные поры, цилиндрические поры и поры между частицами иглообразной формы.

Таким образом, природа дает нам большое разнообразие пористых структур. Их теоретическое описание, а также описание процессов, в них происходящих, является важной задачей.

Л и т е р а т у р а

1. М. М. Дубинин. Настоящий сборник, стр. 251.
2. А. П. Карнаузов. Кинетика и катализ, 8, 172 (1967).
3. Л. В. Радужевич. Настоящий сборник, стр. 270.
4. А. В. Киселев. Сб. «Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел». М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 47; Докл. АН СССР, 98, 427 (1954).
5. Л. В. Радужевич. Изв. АН СССР, ОХН, 1952, 1008; 1958, 285, 403; 1961, 756, 984; Коллоиды. ж., 23, 86 (1961).
6. А. П. Карнаузов, А. В. Киселев. Ж. физ. химии, 31, 2635 (1957); 34, 2146, (1960); Б. Г. Аристов, А. П. Карнаузов, А. В. Киселев. Ж. физ. химии, 36, 2153 (1962).

7. П. А. Ребиндер, Е. Д. Шукин, Л. Я. Марголис. Сб. «Научные основы подбора и приготовления катализаторов». Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1964, стр. 21; П. А. Ребиндер, Л. Я. Марголис, Е. Д. Шукин. Докл. АН СССР, 154, 695 (1964); Е. Д. Шукин. Кинетика и катализ, 6, 641 (1965).
8. Р. Ю. Шейнфайн, И. Е. Неймарк. Кинетика и катализ, 8, 433 (1967).
9. М. Г. Слинько, О. А. Малиновская, В. С. Бесков. Хим. промышленность, № 9, 1 (1967).
10. S. Kruyer. Trans. Faraday Soc., 54, 1758 (1958).
11. J. C. Melrose. Amer. Inst. Chem. Engineers J., 12, 986 (1966).
12. T. Gillespie, W. J. Settineri. J. Colloid. Interface Sci., 24, 199 (1967).
13. D. H. Everett. Structure and Properties of Porous Materials. London, Butterworths, 1958, p. 238.
14. C. Pierce. J. Phys. Chem., 64, 1184 (1960).
15. W. H. Wade. J. Phys. Chem., 68, 1029 (1964); 69, 322 (1965).
16. R. Venable, W. H. Wade. J. Phys. Chem., 69, 1395 (1965).
17. L. K. Frevel, L. J. Kressley. Analyt. Chem., 35, 1492 (1963).
18. R. P. Mayer, R. A. Stowe. J. Colloid. Interface Sci., 20, 893 (1965).
19. J. H. de Boer, B. C. Lippens, B. G. Linsen, J. C. P. Broekhoff, A. van der Heuvel, Th. J. Osinga. J. Colloid. Interface Sci., 21, 405 (1966).

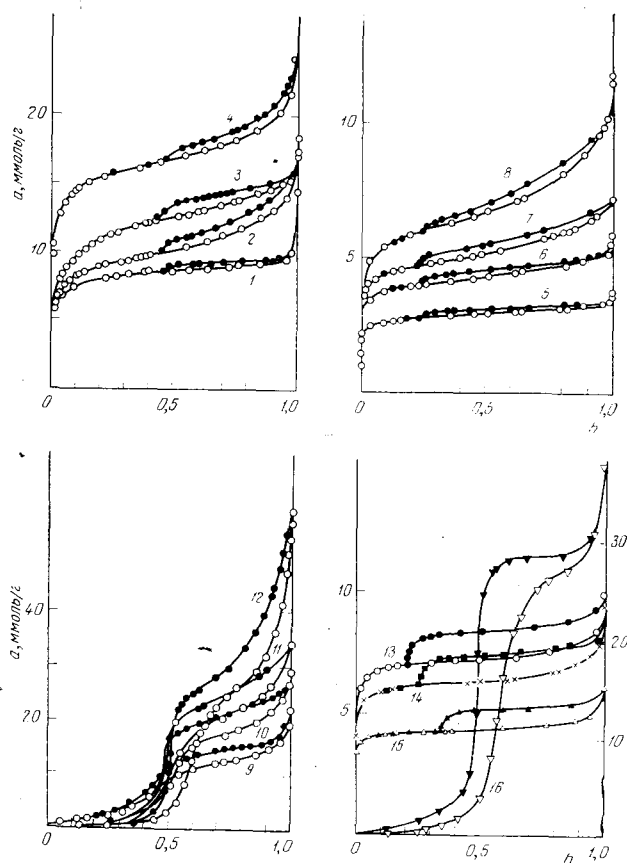
О. Кадлец (Институт физической химии Чехословацкой академии наук, Прага). Природа адсорбционного гистерезиса при капиллярной конденсации нуждается в более глубоком теоретическом анализе. До сих пор не существует теории адсорбционного гистерезиса, удовлетворительно объясняющей форму петли гистерезиса. Коген [1], Фостер [2] и Эмметт [3] объясняют слияние обеих ветвей в точке начала гистерезиса существованием различной толщины адсорбционного слоя при одном и том же относительном давлении при адсорбции и при десорбции. Такое объяснение представляется нам невероятным.

Предположение о том, что механизм капиллярной конденсации является одним и тем же во всем диапазоне гистерезисной петли, противоречит экспериментальным данным. Это следует, например, из анализа гистерезисных петель для ряда адсорбатов на различных адсорбентах, резко отличающихся друг от друга по пористой структуре. Излагаемые ниже соображения основаны на анализе данных для адсорбционных систем, перечисленных в табл. 1. Пористая структура изученных адсорбентов

Таблица 1

Изученные адсорбционные системы адсорбент — адсорбат
Адсорбент — активный уголь

Адсорбционные системы на рис. 1 и 2	Номер адсорбента в [4]	Адсорбат	Температура, °C	Адсорбционные системы на рис. 1 и 2	Номер адсорбента в [4]	Адсорбат	Температура, °C
1	1	Аргон	—183,1	9	5	Вода	20
2	2	»	—183,1	10	6	»	20
3	3	»	—183,1	11	7	»	20
4	4	»	—183,1	12	8	»	20
5	5	Бензол	20	13	9	Диметил-формамид	25
6	6	»	20	14	9	Бензол	20
7	7	»	20	15	9	n-Гексан	25
8	8	»	20	16	9	Вода	20



Р и с. 1. Изотермы адсорбции для адсорбированных систем, перечисленных в табл. 1

описана в работе [4]. Относительное давление, отвечающее началу гистерезисной петли h_0 , практически не зависит от пористой структуры адсорбента (рис. 1). Рассмотрение зависимости относительного давления вдоль адсорбционной ветви h_a от относительного давления вдоль десорбционной ветви h_d показывает, что теория капиллярной конденсации теряет силу при относительном давлении, близком к h_0 [5, 6]. Как известно, «бутылкообразные» поры приводят к зависимости $h_a^2 > h_d$; цилиндрические, открытые с двух сторон поры дают $h_a^2 = h_d$; наконец, конические и цилиндрические открытые с одной стороны поры дают $h_a = h_d$, так как в этом случае нет гистерезиса.

На рис. 2, а приведены зависимости, отвечающие этим типам пористых структур. На рис. 2, б, в и г в тех же координатах $h_a^2 - h_d$ представлены экспериментальные данные для гистерезисных петель аргона, бензола и воды на активных углах. Во всех случаях вблизи характеристического давления h_0 наблюдается резкий излом на изотерме. Если бы механизм капиллярной конденсации был верен во всем диапазоне давлений, то этот результат означал бы, что для всех адсорбентов поры, размеры которых близки к характеристическим радиусам r_0 (радиус, отвечающий давлению h_0 по уравнению Кельвина), являются открытыми с одного конца. Такое положение, как нам кажется, не может быть верным.

Самое вероятное объяснение [7, 8] поведения адсорбата вблизи относительного давления h_0 связано с представлением о предельной прочности

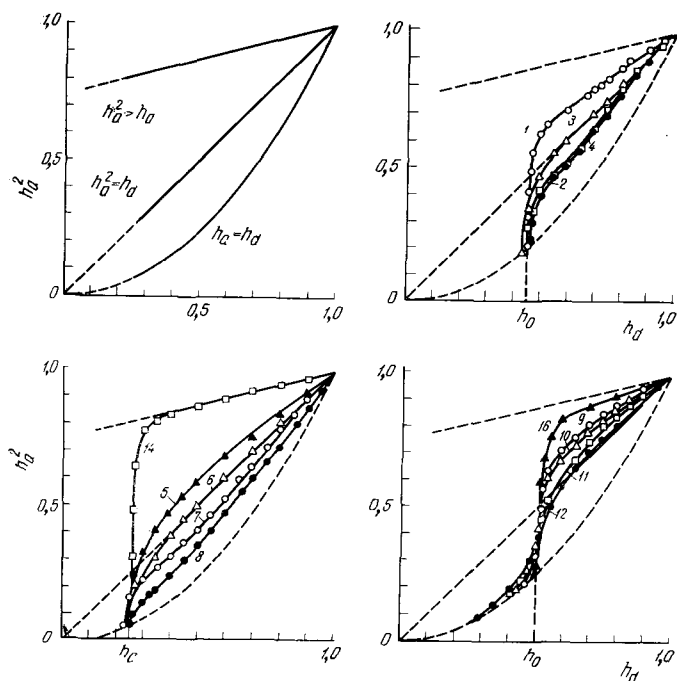
адсорбата. При понижении относительного давления при десорбции в порах образуются мениски с отрицательной кривизной, которые вызывают напряжения в конденсированном адсорбате. Величина этого напряжения τ определяется уравнением Лапласа $\tau = 2\gamma/r$. Напряжение τ (отрицательное давление) тем больше, чем ниже относительное давление. При τ , равном прочности жидкого адсорбата на разрыв, происходит внезапное опорожнение пор. Максимальную прочность на разрыв можно оценить различными способами [9]. Гардон [10], положив, что потенциальная функция межмолекулярных сил $U = -Ar^{-6} + Br^{-12}$, нашел, что максимальная идеальная прочность вещества равна

$$\sigma_{\max} = 2,06\gamma \left(\frac{1}{15} \cdot \frac{B}{A} \right)^{-1/6}. \quad (1)$$

Гуд [11], считая, что $U = -Ar^{-n} + Br^{-m}$, нашел, что σ_{\max} при этом равно

$$\sigma_{\max} = \frac{24[(n-3)/(m-3)]^{3/(m-n)}(m-4)(n-4)}{(n-2)(n-3)(m-3)} \gamma \left(\frac{2}{15} \cdot \frac{B}{A} \right)^{-1/6}. \quad (2)$$

Допустив, что для разных веществ потенциальные функции межмолекулярных сил характеризуются постоянными параметрами n и m и постоянным отношением B/A , можно выразить уравнения (1) и (2) функцией $\sigma_{\max} = 2\gamma/d$. Это уравнение формально сходно с уравнением, полученным Поляни [12] для когезионной прочности. Величина d в этом уравнении была несколько произвольно принята равной 10 Å. Когда при понижении относительного давления при десорбции напряжение в адсорбате станет равным максимальной прочности адсорбата на разрыв, то произойдет полная десорбция адсорбата. Величина этого максимального напряжения τ_0 равняется прочности адсорбата на разрыв σ_{\max} ,



Р и с. 2. Зависимость величины h_a^2 от h_d

Номера кривых см. табл. 1

Таблица 2

Характеристические радиусы пор

Адсорбционные системы на рис. 1 и 2	Относительное давление h_0	Радиус пор r_0 , Å	Адсорбционные системы на рис. 1 и 2	Относительное давление h_0	Радиус пор r_0 , Å
1	0,43—0,46	10,9—11,9	9	0,50	15,5
2			10		
3			11		
4			12		
5	0,20—0,23	13,0—14,3	Пористые стекла — H_2O (20°C) Силикагель — H_2O (20°C)	0,375	11,0
6				0,40	11,0
7					
8					
13	0,22	15,1			
14	0,26	15,6			
15	0,31	16,8			

т. е. $\tau_0 = \sigma_{\max}$. Отсюда следует, что $\tau_0 = 2\gamma/r_0 = 2\gamma/d$ или $r_0 = d = \text{const} \approx 10$ Å. Следовательно, величина характеристического радиуса пор должна быть постоянной, не зависящей от типа адсорбата и от температуры, что находится в очень хорошем согласии с экспериментальными данными [13, 14]. Соответствующие данные приведены в табл. 2 (величины r_0 вычислены в предположении полного смачивания). Как видно, величины характеристических радиусов r_0 для всех адсорбатов и температур близки к оценке, данной Поляни (10—17 Å).

При характеристическом относительном давлении h_0 , которое отвечает по уравнению Кельвина эффективному радиусу кривизны мениска r_0 , происходит опорожнение пор в результате разрыва адсорбата. Десорбция вблизи этого давления поэтому никак не связана с размерами пор.

Л и т е р а т у р а

1. L. H. Cohan. J. Amer. Chem. Soc., **66**, 98 (1944).
2. A. G. Foster. Proc. Roy. Soc., **A147**, 138 (1934); J. Chem. Soc., 1952, 1806.
3. P. H. Emmett, P. Cines. J. Phys. Coll. Chem., **51**, 1260 (1947).
4. O. Kadlec, M. M. Dubinin. J. Colloid. Interface Sci., **31**, 479 (1969).
5. С. П. Жданов. Сб. «Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел». М., Изд-во АН СССР, 1953.
6. J. H. de Boer. The Structure and Properties of porous Materials. London, Butterworths, 1958, p. 68.
7. R. K. Schofield. Discuss. Faraday Soc., **3**, 105 (1948).
8. E. A. Flood. The Solid-Gas Interface, vol. 1. N. Y., M. Dekker, 1967, p. 11.
9. S. W. Benson, E. Gerjuoy. J. Chem. Phys., **17**, 914 (1949).
10. J. L. Gardon. Treatise on Adhesion and Adhesives, vol. 1. N. Y., 1967, p. 269.
11. R. J. Good. Treatise on Adhesion and Adhesives, vol. 1. N. Y., 1967, p. 9.
12. M. Polanyi. Z. Phys., **7**, 323 (1921).
13. М. М. Дубинин, Е. Г. Жуковская. Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 535.
14. D. H. Everett. The Solid-Gas Interface, vol. 2. N. Y., M. Dekker, 1967, p. 1055.

Ю. С. Никитин (Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет). Рассмотрим механизм изменений геометрической структуры силикагелей, происходящих при их модифицировании путем гидротермальной обработки силикагеля в автоклаве или прокаливании его на воздухе. Оба метода позволяют в широких пределах изменять структуру пор силикагеля, однако характер этого изменения для разных обработок различен. При гидротермальной обработке объем пор V остается постоянным, а удельная поверхность s силикагеля уменьшается; при этом эффективные диаметры пор d растут. При термообработке V уменьшается пропорционально сокращению S , а d изменяется незначительно.

Комплексное исследование с применением адсорбционного, ртутно-порометрического и электронно-микроскопического методов [1—3] позволило установить, что механизм изменения геометрической структуры силикагелей при термической и гидротермальной обработках различен. Спекание силикагеля при высоких температурах происходит путем срастания глобул, образующих его скелет; площадь контакта между глобулами постепенно увеличивается, а сами глобулы деформируются. Структура силикагеля из глобулярной превращается в губчатую. В процессе спекания частицы сближаются друг с другом, зазоры между ними (поры) уменьшаются, что приводит не только к уменьшению V и s , но и к сужению, а затем и к полному закрытию пор. Процесс спекания аморфного силикагеля можно рассматривать как результат вязкого течения стекловидной массы геля при высоких температурах под действием сил поверхностного натяжения. Однако вследствие очень большой вязкости стекловидного кремнезема этот процесс даже при 900—1000 °C протекает крайне медленно.

Гидротермальная обработка силикагеля водой в автоклаве проводится при значительно более низких температурах. В этом случае вязкое течение кремнезема не имеет места, поэтому уменьшения V не наблюдается. Перераспределение вещества происходит путем растворения кремнезема в местах с наибольшей положительной кривизной (мелкие глобулы, шероховатости поверхности) и путем осаждения его из раствора в местах с отрицательной (контакты между глобулами) и малой положительной кривизной (крупные глобулы). Этот процесс приводит сначала к росту глобул и, соответственно, промежутков между ними (пор), а затем к образованию губчатой структуры.

Получаемые путем геометрического модифицирования силикагели с разной величиной и различным типом пористости являются, по нашему мнению, интересными объектами для изучения адсорбционных и капиллярных явлений.

Хотелось бы также обратить внимание на некоторые особенности изменения геометрической структуры силикагеля при его модифицировании, не обсуждавшиеся в наших прежних работах. Так, при гидротермальной обработке, когда s снижается до 40—50 м²/г, в основном наблюдается рост глобул скелета силикагеля, причем глобулярная структура сохраняется, несмотря на сокращение s в 5—8 раз (см. рисунок в [1]). Грубодисперсная структура скелета силикагеля образуется лишь при еще более глубоком геометрическом модифицировании, когда s становится меньше 40 м²/г. Для идеальной же модели силикагеля, представляемой в виде системы одинаково упакованных шаровидных частиц диаметра в соответствии с описанным механизмом гидротермального старения силикагелей вначале должно наблюдаться зарастание промежутков между частицами и образование тонкодисперсной губчатой структуры.

Различие в изменении пористости реального адсорбента и его идеальной модели имеет место и при термообработке, о чем свидетельствует локальный характер спекания силикагеля [2]. Было показано, что скорость

спекания неодинакова в разных местах зерна силикагеля, и одни его участки спекаются раньше, чем другие.

Полученные данные свидетельствуют о неоднородности геометрической структуры силикагелей, причем неоднородность связана не только с различием в размерах частиц, но и с их упаковкой. Действительно, рост глобул при гидротермальной обработке можно удовлетворительно объяснить, лишь предполагая, что структура силикагеля состоит из участков с более плотной упаковкой глобул, разделенных участками с рыхлой упаковкой. При гидротермальной обработке в первую очередь зарастают промежутки между плотно упакованными глобулами, в результате чего вырастают новые более крупные частицы, общее же число частиц уменьшается. С этой точки зрения понятно также возникновение, а затем исчезновение ультрапор в скелете модифицированного силикагеля в зависимости от глубины модифицирования. По мере зарастания промежутков между глобулами в плотно упакованных агрегатах частиц ультрапори-стость должна сначала расти, а затем уменьшаться, что хорошо согласуется с экспериментальными данными [3]. Для более глубокого понимания и моделирования процессов формирования и модифицирования реальной структуры адсорбентов необходимо их детальное исследование с применением методов статистического описания пористых сред.

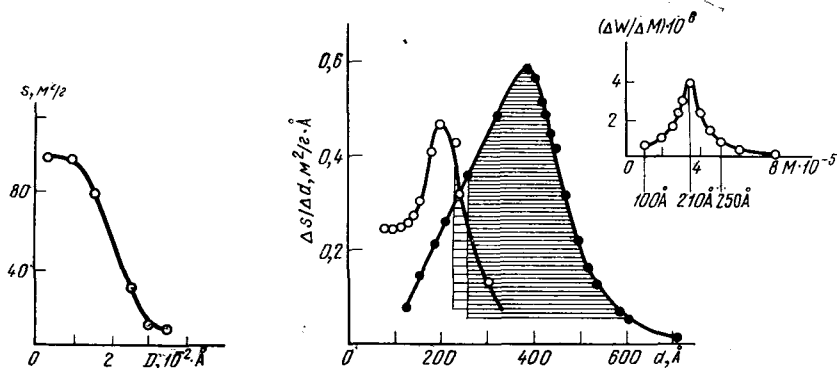
Л и т е р а т у р а

1. А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, Э. Б. Оганесян. Коллоидн. ж., 28, 662 (1966); А. В. Киселев, В. М. Лукьянович, Ю. С. Никитин, Э. Б. Оганесян, А. И. Сарахов. Коллоидн. ж., 31, 388 (1969).
2. А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, Э. Б. Оганесян. Коллоидн. ж., 29, 95 (1967); 30, 232 (1968).
3. Э. Б. Оганесян. Кандидатская диссертация. МГУ, 1967.

Ю. А. Э л ь т е к о в (Институт физической химии АН СССР, Москва). Принцип геометрического соответствия широко используется в науке и технике. Одним из частных случаев этого принципа можно считать соответствие между размерами пор твердых тел и размерами адсорбирующихся частиц [1—3]. Здесь адсорбат выступает в роли «молекулярного щупа» для определения поперечника входных отверстий в эти поры. Для определения размеров пор адсорбентов обычно используют уравнение Кельвина для изотермы десорбции и уравнение Лапласа для изотермы вдавливания ртути. Метод «молекулярных щупов» не связан с этими уравнениями. Однако поперечник молекул обычных адсорбатов (углеводороды, спирты и т. д.) составляет 4—10Å. Поэтому такие адсорбаты пригодны лишь для оценки пор микропористых адсорбентов.

Известно, что макромолекулы полимеров в разбавленных растворах практически изолированы друг от друга. Конформация линейных макромолекул может быть описана моделью цепочки с прямолинейными звеньями. Такая цепь в разбавленных растворах принимает форму свернутого гауссова клубка, что соответствует конформации реальных гибких макромолекул. Кун [4] показал, что этот клубок по форме ближе к эллипсоиду вращения, средняя длина которого \bar{r}_0 примерно вдвое больше среднего поперечника D . Величина \bar{r}_0^2 характеризует среднеквадратичное расстояние между концами цепи макромолекулы. В общем случае \bar{r}_0^2 для макромолекулы, состоящей из N звеньев длиной l , определяется двойной суммой

$$\bar{r}_0^2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \bar{l}_i \bar{l}_j, \quad (1)$$



Р и с. 1. Зависимость s от D для силикагеля с $d = 220 \text{ \AA}$

Р и с. 2. Кривые распределения величины поверхности силикагелей по размерам пор

Справа сверху — кривая распределения молекулярного веса. Заштрихованная часть условно показывает поверхность силикагеля ($d=410 \text{ \AA}$), доступную для макромолекул полистирола ($M=300\ 000$)

где \vec{l}_i — вектор i -й связи в цепи. Частное решение уравнения (1) с допущением о свободном вращении вокруг связей цепи приводит к выражению

$$\bar{r}_0^2 = \frac{Nl^2(1 - \cos \theta_1)(1 - \cos \theta_2)}{(1 - \cos \theta_1 \cos \theta_2)}, \quad (2)$$

где θ_1 и θ_2 — валентные углы в цепи макромолекулы [4].

Среди полимеров полистирол и полидиметилсилоксан могут быть применены в качестве «молекулярных щупов» для оценки пор. Методом светорассеяния для невозмущенного растворителя атактического полистирола получено значение $r_0^2/M = 49 \cdot 10^{-2}$ [5], а для полидиметилсилоксана $r_0^2/M = 53 \cdot 10^{-2}$ [6]. Следовательно, для полистирола с молекулярным весом M от 10^4 до 10^6 значения D изменяются от 35 до 350 \AA . Значения D зависят от природы растворителя, температуры и других факторов. Таким образом, имея набор узких фракций полимера и изучив адсорбцию его из растворов, нетрудно получить интегральную кривую распределения площади поверхности адсорбента по размерам пор.

В области небольших концентраций изотермы адсорбции непористыми и макропористыми адсорбентами макромолекул полистирола и полидиметилсилоксана характеризуются ленгмюровской формой, при этом предел соответствует величине адсорбции $\alpha_m \approx 1 \text{ мг/м}^2$ [7], мало зависящей от молекулярной массы в пределах M от 10^4 — 10^6 . Так как доступная поверхность s равна a_m/α_m , (где α_m — величина адсорбции макромолекул), то зная a_m легко найти зависимость $s = f(D)$ (рис. 1). Дифференцирование s по D позволяет найти положение максимума $\partial s/\partial D$ при соответствующих D .

Мы попытались оценить долю занятых макромолекулами полистирола пор и поверхности двух силикагелей со средним диаметром пор d_k равным 410 и 220 \AA . В опытах мы использовали нефракционированный полистирол ($M=300\ 000$). Заштрихованная часть графика распределения s по d (рис. 2) показывает доступную часть поверхности для макромолекул с различным D . В силовом поле адсорбента может происходить сильная деформация макромолекул с искажением их формы. При диффузии макромолекул через пористую среду форма макромолекул становится зависимой от размеров пор ($D = f(d)$). Этот эффект можно также учесть, и поэтому применение набора узких фракций полимеров позволяет оценить размеры пор и их распределение.

Л и т е р а т у р а

1. М. М. Dubinin. Z. Phys. Chem., **150**, 145 (1930).
2. М. М. Дубинин. Вестник АН СССР, № 3, 19 (1949).
3. В. Т. Быков, О. Е. Преснякова. Докл. АН СССР, **112**, 677 (1957).
4. Н. Kuhn. J. Chim. Phys., **15**, 843 (1947); Helv. Chim. Acta, **31**, 1667 (1948).
5. W. R. Krigbaum, D. R. Carpenter, S. Newmen. J. Phys. Chem., **62**, 1588 (1958).
6. P. I. Flory, L. Mandelkern, J. B. Kirsinger, W. B. Shultz. J. Amer. Chem. Soc., **74**, 4464 (1952).
7. Е. К. Богачева, А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, Ю. А. Эльтеков. Высокмолекулярные соединения, **12**, 397 (1968).

Б. А. Фролов (Дальрыбвтуз, Владивосток). Нами были проведены расчеты удельной поверхности для каолинита и монтмориллонита на основе кристаллохимических данных; эти глинистые минералы построены из одинаковых геометрических фигур (октаэдров и тетраэдров), которые в различных глинистых материалах находятся в различном сочетании. Удельная поверхность таких минералов складывается из боковых поверхностей октаэдров и тетраэдров [1]. Известно, что в каолините на один октаэдр приходится три тетраэдра, в монтмориллоните на один октаэдр приходится шесть тетраэдров. Следовательно, с точки зрения упаковки каолинит имеет координационное число 3, а монтмориллонит — 6. Поверхность элементарной ячейки для каолинита равна боковой поверхности октаэдра и трех тетраэдров $s_n = 56,2 \text{ \AA}^2$, для монтмориллонита $s_n = 89,2 \text{ \AA}^2$. На 1 м^2 поверхности необходимо $179 \cdot 10^{16}$ ячеек каолинита или $112 \cdot 10^{16}$ ячеек монтмориллонита. Используя истинные массы атомов кислорода, алюминия, кремния, можно найти массу ячейки и далее массу минерала с поверхностью 1 м^2 . Таким образом, удельные поверхности $s_{уд}$ каолинита и монтмориллонита с идеальной решеткой имеют значения соответственно 440 и 400 $\text{м}^2/\text{г}$.

Поскольку реальные минералы содержат различные примеси и воду, необходимо ввести поправки [2] в найденные значения. Общее количество примесей в каолините (включая воду) равно 24,25% [2]. Поэтому исправленная удельная поверхность каолинита равна $s' = s_{уд} (1 - 0,2425) = 333 \text{ м}^2/\text{г}$. Очевидно, что наличие примесей уменьшает также число ячеек в 1 г минерала; для каолинита это число равно $5,9 \cdot 10^{20}$. Два слоя ячеек каолинита связаны между собой молекулами воды. Кроме того, четыре гидроксильных группы (в расчете на одну ячейку) находятся в узлах решетки. Это составляет 4,9% H_2O при общем содержании кристаллизационной воды 9,59% [2]. Остальные 4,69% H_2O находятся в минерале. Учет этого количества воды приводит к сокращению рассчитанной поверхности приблизительно на 290 $\text{м}^2/\text{г}$ (при $\omega_{\text{H}_2\text{O}} = 25 \text{ \AA}^2$). Окончательно удельная поверхность каолинита будет равна $s_k = 333 - 290 \approx 40 \text{ м}^2/\text{г}$. Для монтмориллонита с учетом примесей удельная поверхность $s'_m = 240 \text{ м}^2/\text{г}$. Учет воды, остающейся в минерале при откачке его при 220°C , приводит к сокращению рассчитанной поверхности минерала на 120 $\text{м}^2/\text{г}$. Таким образом, удельная поверхность монтмориллонита равна $s_m \approx 100 \text{ м}^2/\text{г}$.

Вычисление предельного сорбционного объема из геометрии минерала и сопоставление ее с соответствующей величиной, полученной из опыта, позволит проверить, насколько правильно вычислены указанные поправки.

Л и т е р а т у р а

1. А. Г. Бетехтин. Минералогия. М., Госгеолиздат, 1950; Р. Е. Грим. Минералогия глин. М., ИЛ, 1956.
2. В. Т. Горьковская. Кандидатская диссертация. Владивосток, Дальневосточный гос. университет, 1966.

Г. М. Ярышев (Уральский политехнический институт им. С. М. Кирова, Свердловск). Известны многочисленные экспериментальные данные, указывающие на многоступенчатый характер изотерм адсорбции. В работах де-Бура было показано, что ступени на изотермах адсорбции возникают в результате двумерной конденсации на неоднородной поверхности адсорбента. Однако существует ряд данных, которые не могут быть объяснены двумерной конденсацией. В нашей лаборатории проводится исследование адсорбции благородных газов на поверхности свежего скола кристаллов исландского шпата. Изотермы адсорбции Ag, Xe, Ne и N₂ в интервале давлений $1 \cdot 10^{-3} - 40$ мм рт. ст. при комнатной температуре имеют ясно выраженный ступенчатый характер. Изменение величины адсорбции в 2—3 раза происходит при изменении давления на $\sim 0,2$ мм рт. ст. При исследуемых давлениях температура опыта была значительно выше критической, и поэтому ступенчатый характер изотерм не может быть объяснен двумерной конденсацией на поверхности кристаллов.

Высокая спайность кристаллов исландского шпата позволяет считать, что адсорбция происходит на одинаковых гранях (плоскостях спайности), поэтому ступенчатый характер изотерм нельзя объяснить и адсорбцией на различных гранях кристаллов. По-видимому, наблюдаемый эффект обязан своим происхождением изменению типа связи адсорбированных молекул с поверхностью при изменении давления и величины заполнения.

В связи с этим следует указать на ряд любопытных данных, полученных методом ИК-спектроскопии. В частности, при достаточно сильном разрешении спектра обнаружено скачкообразное изменение длины волны ИК-спектра, вызванное изменением энергии связи адсорбированной молекулы азота и благородных газов на адсорбенте. Было бы слишком смело связывать ступенчатый характер изотерм адсорбции с наблюдаемым скачкообразным изменением длины волны ИК-спектра, но весьма полезно провести одновременное исследование процесса адсорбции объемным (классическим) методом и методом ИК-спектроскопии. Можно надеяться, что подобные исследования позволят в будущем раскрыть физическую картину многоступенчатой адсорбции.

И. В. Бакырджиев (Институт общей и неорганической химии Болгарской академии наук, София). Как подчеркивалось в статье М. М. Дубинина (стр. 251), адсорбенты переходного-пористого типа можно охарактеризовать удельной поверхностью и распределением их объема и поверхности по радиусам кривизны. Методы, применяемые для этой цели, основаны главным образом на капиллярной конденсации; характеристики же, получаемые таким путем, являются некоторыми эффективными величинами. Форма пор задается обычно определенной моделью, а поправка на толщину адсорбционного слоя вводится эмпирически.

Мы попытались получить функции распределения поверхности пор по радиусам кривизны на основании некоторых общих представлений о форме пор и о ходе полимолекулярной адсорбции, протекающей наряду с капиллярной конденсацией. Каждый элемент поверхности характеризуется минимальным значением радиуса кривизны r (будем называть эту величину радиусом пор) и фактором формы α , возможные значения которого заключены в интервале от 1 до 2. Кроме того, имеет место соотношение $r = r_k + \Delta$, где r_k есть радиус кривизны в кельвиновском выражении α/r , а Δ учитывает наличие полимолекулярной адсорбции. Величина Δ состоит из двух членов, первый из них равняется толщине адсорбционного слоя, второй учитывает изменения поверхности из-за адсорбции в тех порах, радиус которых больше критического радиуса капиллярной конденсации.

Если обозначить через dv количество адсорбированного вещества и через ds — изменение поверхности адсорбента, будет иметь место зависимость $ds/dv = \alpha / (r_k + \Delta)$. Это уравнение было использовано для нахождения значений α и Δ в ходе повышения давления. Величина ds/dv измерялась экспериментально путем физического модифицирования, состоящего в фиксировании адсорбата замораживанием. Оказалось, что ход изменений α различен для адсорбционной и десорбционной ветвей изотермы адсорбции, в то время как ход изменений Δ от наличия гистерезиса не зависит. Это объясняет возникновение гистерезиса, причем нет необходимости вводить модельные представления.]

По нашему мнению, более точно структуру адсорбентов переходного-пористого типа можно охарактеризовать путем экспериментального определения фактора формы пор и введения поправки на их радиус методом, изложенным выше.

Г. М. Близнаков, И. В. Бакырджиев, И. А. Тютюнджиева (Институт общей и неорганической химии Болгарской академии наук, София). В процессе старения силикагидрогеля увеличивается размер составляющих его глобул. При этом можно наблюдать явления, происходящие вследствие изменения соотношения между микро- и переходными порами. Таким случаем является отмеченный максимум удельной поверхности в ходе старения. Нами было показано, что этот результат может служить для определения отношения между доступной и недоступной для молекул адсорбата поверхности, а также для определения числа касания глобул. Было исследовано старение одной формы силикагеля, полученного путем осаждения жидкого стекла (модуль 3,3) 6*N* серной кислотой при рН 5,8; старение проводилось при 8, 25, 45 и 65° С. Соответствующие различные кривые показаны на рис. 1. Из этого рисунка видно, что (во всяком случае при низких температурах) удельная поверхность стареющего геля как функция времени старения имеет отчетливый максимум.

Гидрогель рассматривается как система, состоящая из симметричных распределенных по радиусу сфер, обладающих средним числом касания l . Если принять, что измеряемая поверхность меньше истинной вследствие ее недоступности для молекул адсорбата, то отсюда вытекает следующая зависимость между истинной A и измеряемой s поверхностями: $s = A - 0,167 \rho h F A^2$, где ρ — плотность вещества; h — величина, в первом приближении равная диаметру молекул адсорбата; F — функция, учитывающая дисперсию распределения глобул. Исследование функции F показало, что она лишь незначительно изменяется в достаточно широком интервале дисперсии. Это позволяет считать F постоянной. При этом предположении зависимость приобретает вид параболы, т. е. $s = A - kA^2$.

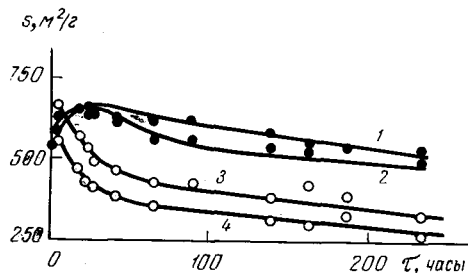
Из условия максимума $ds/dA = 0$ следует связь между соответствующей истинной поверхностью $A_{s_{\max}}$ и k :

$$k = \frac{1}{2A_{s_{\max}}} \text{ и } s_{\max} = 1/2 A_{s_{\max}}.$$

Эти формулы позволяют определить константу k искомой параболы на основании значения s_{\max} . В результате для данного случая получаем следующее уравнение (s выражено в $\text{м}^2/\text{г}$):

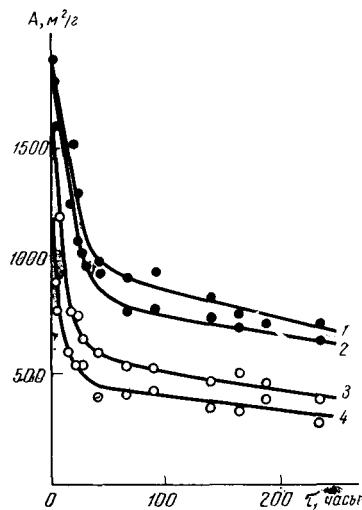
$$s = A - 3,74 \cdot 10^{-4} A^2.$$

Выведенная формула позволяет преобразовывать экспериментальные кривые в кривые изменения истинной поверхности в процессе старения.



Р и с. 1. Зависимость величины измеряемой поверхности геля от времени старения

Температура старения: 1 — 8°; 2 — 25°; 3 — 45°; 4 — 65° C



Р и с. 2. Зависимость величины истинной поверхности геля от времени старения

Обозначения те же, что на рис. 1

На рис. 2 показана зависимость истинной поверхности геля от времени старения. Нами были вычислены также значения чисел касания, которые при принятых размерах молекулы азота 1,5 и 2,4 Å и значениях $F = 0,9$ оказались равными 7,8 и 5,0.

Л. Т. Журавлев (Институт физической химии АН СССР, Москва). Большой интерес представляют методы определения удельной поверхности дисперсных твердых тел, основанные на анализе поверхностных химических соединений. В частности, можно определить величины удельной поверхности окисных адсорбентов, если известно содержание поверхностных гидроксильных групп. В настоящем сообщении в качестве примера рассматриваются высокодисперсные аморфные кремнеземы.

Для определения структурной воды на поверхности кремнезема использовали изотопный метод дейтериеобмена [1]. При комнатной температуре в реакцию дейтериеобмена вступают лишь поверхностные гидроксильные группы, но не затрагивается практически внутренняя структурная вода.

Распределение гидроксильных групп между поверхностью и объемом образующих адсорбент частиц зависит от ряда факторов. Рассмотрим кремнезем, предельно гидроксильный как с поверхности, так и в объеме частиц.

Частицы кремнезема по современным представлениям имеют шаровидную форму, что во многих случаях соответствует реальным структурам [2]. Полное содержание гидроксильных групп G_{OH} (мкмоль или мкг-экв) в одной глобуле радиуса R можно представить как сумму

$$G_{OH} = k_1 V + k_2 s_g = \frac{4}{3} \pi k_1 R^3 + 4 \pi k_2 R^2, \quad (1)$$

где V и s_g — объем и поверхность одной глобулы; k_1 и k_2 — коэффициенты пропорциональности или концентрации групп OH для предельно гидроксильного

лированного (на поверхности и, соответственно, в объеме) кремнезема. Кроме того, величина $G_{\text{ОН}}$ связана с полным содержанием структурных гидроксильных групп $a_{\text{ОН}}$ (мкг-экв/г) соотношением

$$G_{\text{ОН}} = \frac{a_{\text{ОН}}}{n}, \quad (2)$$

где n — число таких глобул на 1 г SiO_2 . Очевидно,

$$n = \frac{1}{V\delta}, \quad (3)$$

где δ — плотность скелета кремнезема. Следовательно,

$$G_{\text{ОН}} = a_{\text{ОН}} V\delta = \frac{4}{3} \pi R^3 a_{\text{ОН}} \delta. \quad (4)$$

Если принять, что соседние глобулы касаются в одной точке, то удельная поверхность кремнезема s (м²/г) выражается через радиус глобулы R [2] соотношением

$$s = \frac{3}{\delta R}. \quad (5)$$

Из уравнений (1), (4) и (5) можно найти величину

$$\frac{a_{\text{ОН}}}{s} = \frac{k_1}{\delta s} + k_2, \quad (6)$$

которая представляет содержание всех гидроксильных групп в глобулах, отнесенное к единице поверхности образца кремнезема.

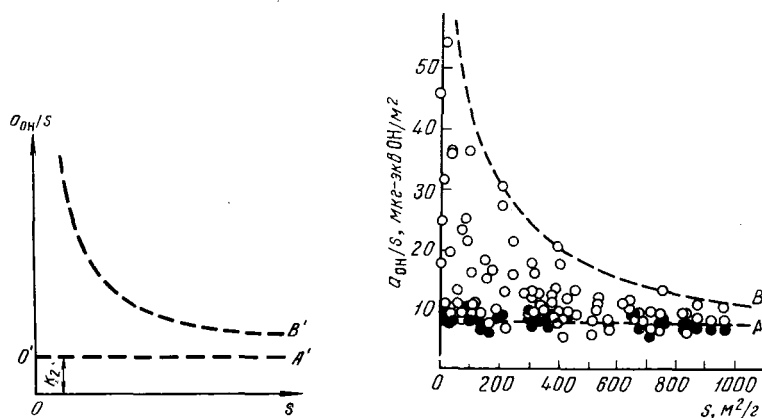
Допустим, что коэффициенты k_1 и k_2 являются величинами постоянными, не зависящими от размера глобул. Тогда уравнение (6) в координатах $a_{\text{ОН}}/s$ и s представляет уравнение равносторонней гиперболы с асимптотами $a_{\text{ОН}}/s$ и $O'A'$ (рис. 1).

Если же принять, что все структурные гидроксильные группы находятся только на поверхности кремнезема (в уравнениях (1) и (6) в этом случае константа $k_1 = 0$), то легко получить уравнение прямой

$$\alpha_{\text{ОН}} = \frac{a_{\text{ОН}}}{s} = k_2 = \text{const.} \quad (7)$$

Таким образом, мы получаем две граничные кривые в координатах $a_{\text{ОН}}/s$ и s (рис. 1): кривая B' (гипербола) показывает зависимость величины $a_{\text{ОН}}/s$ для предельно гидроксильрованных кремнезёмов от их удельной поверхности s ; прямая A' показывает, что поверхностная концентрация гидроксильных групп $\alpha_{\text{ОН}}$ (без учета внутренней структурной воды) предельно гидроксильрованных образцов кремнезёмов не зависит от величины s . Следует ожидать, что уравнения, аналогичные уравнениям (6) и (7), получатся и в более общем случае, если считать первичные частицы гидроксильрованных окислов не сферическими, а произвольной формы.

Рассмотрим теперь экспериментальные величины содержания структурной воды, полученные для предельно гидроксильрованных кремнезёмов разными авторами и различными методами. На рис. 2 приведена зависимость величины $a_{\text{ОН}}/s$ от значений удельной поверхности s по работам разных авторов (см. литературу в работах [1—3]). Область экспериментальных точек ограничивается показанными на рис. 2 кривыми A и B . При сопоставлении рис. 1 и 2 можно видеть, что кривые A' и B' на рис. 1, полученные из условия (1), и кривые A и B на рис. 2, ограничивающие область экспериментальных значений $a_{\text{ОН}}/s$, сходны и имеют одинаковый



Р и с. 1. Зависимость величин $a_{\text{ОН}}/s$ от удельной поверхности s адсорбентов, имеющих глобулярные первичные частицы

Прямая A' — поверхностная концентрация гидроксильных групп предельно гидроксильированных адсорбентов. Равносторонняя гипербола; B' — полная концентрация гидроксильных групп (на поверхности и в объеме) предельно гидроксильированных адсорбентов

Р и с. 2. Зависимость величины $a_{\text{ОН}}/s$ от удельной поверхности s кремнеземов по данным разных авторов [1—3]

Светлые точки — величины $a_{\text{ОН}}/s$, полученные разными методами. Темные точки — величины $a_{\text{ОН}}/s$, полученные методом изотопного обмена [1]. A и B — кривые, ограничивающие область экспериментальных точек

ход в координатах $a_{\text{ОН}}/s$ и s . При правильном подборе параметров мы имеем практически полное совмещение гиперболы B' с кривой B и прямых A' и A .

Мы исследовали изотопным методом аморфные кремнеземы (примерно 40 образцов) с предельно гидроксильированным состоянием поверхности (отмытые от примесей промышленные силикагели; силикагели, синтезированные в лаборатории; аэросилы и аэросилогели), имеющие в основном переходные поры, а в некоторых случаях — микро- и макропоры. Удельная поверхность исследованных нами образцов изменялась от 9,5 до 946 м²/г. Значения величин $a_{\text{ОН}}/s$, полученные методом дейтерообмена, лежат вдоль нижней граничной кривой A (см. рис. 2) и составляют $\sim 7\text{--}9$ мкмоль ОН на 1 м².

Ординату прямой A (см. рис. 2) в любой точке, вне зависимости от s следует рассматривать как величину поверхностной концентрации силанольных групп предельно гидроксильированных образцов кремнеземов (физико-химическая константа $\alpha_{\text{ОН}}^0$).

Таким образом, в случае предельно гидроксильированных (на поверхности) аморфных кремнеземов независимым методом изотопного обмена с парами D₂O можно оценивать величины удельных поверхностей (а также другие структурные характеристики) таких образцов по формуле (s выражено в м²/г)

$$s \simeq \alpha_{\text{ОН}} \frac{10^3}{\alpha_{\text{ОН}}^0}, \quad (8)$$

где $\alpha_{\text{ОН}}^0 \approx 8,0$ мкмоль ОН на 1 м² — физико-химическая константа для аморфных кремнеземов с предельно гидроксильированной поверхностью; $a_{\text{ОН}}$ (ммоль ОН на 1 г) — количество структурных гидроксильных групп на поверхности кремнезема на единицу веса SiO₂.

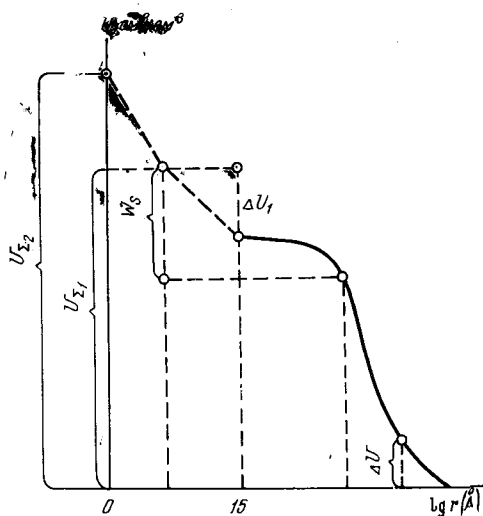
Л и т е р а т у р а

1. Л. Т. Журавлев, А. В. Киселев. Ж. физ. химии, 39, 453 (1965); А. А. Агзамходжаев, Л. Т. Журавлев, А. В. Киселев. Изв. АН СССР, Серия хим., 1968, 1186; Л. Т. Журавлев. Кандидатская диссертация. М., ИФХ АН СССР, 1964.
2. А. В. Киселев. Сб. «Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции». Изд-во МГУ, 1957, стр. 90.
3. В. М. Чертов, Д. Б. Джамбаева, А. С. Плачинда, И. Е. Неймарк. Докл. АН СССР, 161, 1149 (1965); Ж. физ. химии, 40, 520 (1966).

Т. Г. Плаченов (Ленинградский технологический институт им. Ленсовета). Метод вдавливания ртути, описанный наряду с другими в статье М. М. Дубинина (стр. 260), дает сведения о пористой структуре твердых тел в диапазоне эквивалентных радиусов пор от молекулярных до видимых невооруженным глазом. С помощью порометрической установки получают интегральную порограмму, приведенную на рисунке в координатах объем пор ($\text{см}^3/\text{см}^3$), — логарифм эквивалентных радиусов. Используя порограмму, кажущуюся (δ) и истинную (d) плотности адсорбента, можно установить объем пор, заполняющихся при определении кажущейся плотности, и рассчитать суммарный объем пор по формуле $V_{\Sigma} = 1 - (\delta/d) + \Delta V$, где ΔV — объем макропор, заполняемый при определении кажущейся плотности.

Применяя в качестве пикнометрической жидкости вещество с наибольшим критическим диаметром молекулы, определяют объем пор в интервале эквивалентных радиусов от 15 Å до размеров молекулы пикнометрической жидкости. Если $V_{\Sigma_1} = V_{\Sigma_2}$, то адсорбент не содержит пор, не доступных для молекул пикнометрической жидкости. Если $V_{\Sigma_1} > V_{\Sigma_2}$, то определяют истинные плотности адсорбентов с использованием пикнометрических жидкостей, диаметры молекул которых по размерам занимают промежуточное положение, и устанавливают объемы пор, доступные для этих молекул. В нашей лаборатории в качестве пикнометрических веществ используют гелий, воду, метиловый спирт, бензол, четыреххлористый углерод, α -пинен.

Сопоставлением информации, полученных при исследовании адсорбентов методом вдавливания ртути и другими методами, представляется



Интегральная порограмма

V_{Σ_1} — суммарный объем пор, рассчитанный по истинной плотности, определенной с использованием пикнометрической жидкости с наибольшим критическим диаметром молекулы; V_{Σ_2} — суммарный объем пор, рассчитанный с использованием истинной плотности, определенной по гелию; ΔV — объем макропор, который заполняется ртутью при определении кажущейся плотности; W_8 — предельный объем сорбционного пространства, определенный по парам пикнометрической жидкости; ΔV_1 — объем пор $< 15 \text{ Å}$

возможным значительно расширить и уточнить сведения о параметрах пористой структуры и выявить с большей достоверностью влияние распределения объема пор и поверхности по эквивалентным радиусам на адсорбционные, механические и другие свойства адсорбентов, носителей катализаторов и других пористых тел. Так, например, откладывая на оси ординат предельный объем сорбционного пространства W_s (см. рисунок), можно оценить границы размеров эквивалентных радиусов переходных пор, сравнить распределение объема переходных пор по эквивалентным радиусам с данными, полученными методом капиллярной конденсации, и выявить особенности макро- и переходнопористой структуры, сопоставить величину ΔV_1 с объемом микропор и константой W_0 уравнения изотермы адсорбции теории объемного заполнения микропор.

Г. М. Белоцерковский (Ленинградский технологический институт им. Ленсовета). На основании комплексного изучения пористой структуры силикагеля и ее формирования в настоящее время сложились определенные представления о геометрии взаимосвязи между основными параметрами пористой структуры тел глобулярного строения. Эту взаимосвязь можно проследить по хорошо изученным силикагелям эталонного ряда [1—3]. Увеличение среднего диаметра глобул силикагелей этого ряда сопровождается уменьшением их координационных чисел и, соответственно, уменьшением удельной поверхности и кажущейся плотности, а также увеличением преобладающего диаметра пор и предельного объема сорбционного пространства.

Изучение пористой структуры силикагелей «0», «2» и «5», полученных из концентрированных водных золь кремнекислоты (КВЗК) [4], приготовленных по [5], показало, что характер взаимосвязи между основными параметрами их пористой структуры носит иной характер, чем у силикагелей эталонного ряда. В таблице приведены данные, характеризующие пористую структуру силикагелей «0», «2» и «5», из которой видно, что они являются однороднопереходнопористыми адсорбентами с незначительным объемом микропор.

Характеристика пористой структуры силикагелей «0», «2» и «5»

Образец	δ , г/см ³	V_{Σ} , см ³ /г	W_s , см ³ /г	V_n , см ³ /г	s , м ² /г	s' , м ² /г	d , А	D , А	d/D	n
0	1,11	0,45	0,44	0,43	197	185	64	138	0,46	5,6
2	1,29	0,32	0,30	0,29	150	145	56	180	0,31	6,6
5	1,37	0,28	0,26	0,24	132	108	62	206	0,30	7,1

П р и м е ч а н и е. δ — кажущаяся плотность; V_{Σ} — суммарная пористость; W_s — предельный объем сорбционного пространства; V_n — объем переходных пор, рассчитанных как сумма значений, вычисленных по второму упрощенному варианту метода Дубинина [6, 7]; s — удельная поверхность скелета по БЭТ; s' — удельная поверхность адсорбционной пленки, рассчитанная по Киселеву; d — преобладающий диаметр пор; D — средний размер глобул; n — координационное число.

По сравнению с однороднокрупнопористыми силикагелями эталонного ряда (№ 1—4) силикагели из КВЗК состоят из частиц значительно больших размеров, они имеют меньшую удельную поверхность, но обладают в 3—4 раза меньшим предельным объемом сорбционного пространства. В то же время для силикагелей «0», «2» и «5» значения координационных

чисел и предельных объемов сорбционного пространства являются такими, которые характерны для относительно мелкопористых образцов эталонного ряда (№ 5—8), состоящих из частиц значительно меньших размеров ($D = 45\text{—}56 \text{ \AA}$). Если для силикагелей № 5—8 эталонного ряда увеличение координационного числа n от 5,4 до 7,4 приводит к уменьшению эффективного диаметра пор с 38 до 22 \AA , то для образцов «0», «2» и «5» возрастание координационного числа приблизительно в тех же пределах (с 5,6 до 7,4) практически не влияет на преобладающий диаметр пор. Такое различие в изменении диаметра пор с ростом координационного числа n для силикагелей эталонного ряда и полученных из КВЗК является следствием того, что для образцов эталонного ряда увеличение n происходит для частиц с малоотличающимися размерами ($D = 45\text{—}56 \text{ \AA}$), а для образцов «0», «2» и «5» увеличение n происходит параллельно с ростом диаметра частиц от 138 до 206 \AA и связано с увеличением устойчивости их золей к застудневанию, увеличением содержания кремнезема в единице объема студня [4] и уплотнением силикаксерогелей. При этом увеличение кажущихся плотностей ксерогеля в ряду «0» \rightarrow «2» \rightarrow «5» (δ_0 , δ_2 , δ_5) пропорционально росту их координационных чисел (n_0 , n_2 , n_5).

Практически постоянный диаметр пор исследованных ксеросиликагелей, отличающихся средним размером глобул, является следствием того, что увеличение диаметра пор, которое могло быть вызвано возрастанием среднего размера глобул, компенсируется увеличением плотности их упаковки. По этой же причине уменьшается предельный объем сорбционного пространства с увеличением среднего размера глобул.

Таким образом, для исследованных ксеросиликагелей, полученных из концентрированных водных золей кремнекислоты, наблюдается увеличение плотности упаковки глобул с ростом их среднего размера, приводящие к уменьшению предельного объема сорбционного пространства при практически постоянном эффективном диаметре пор. Такой характер изменения значений n , W_s и d с ростом глобул является обратным тому, который наблюдается для силикагелей эталонного ряда, и обязан особенностям способа получения золя, студня и силикаксерогеля. Для однороднопереходнопористых силикагелей методы капиллярной конденсации и вдавливания ртути дают практически одинаковую характеристику распределения объема пор по эффективным радиусам для эквивалентных модельных сорбентов [4].

Л и т е р а т у р а

1. О. М. Джигит, А. В. Киселев, И. Е. Неймарк. Ж. физ. химии, 28, 1804 (1954).
2. А. В. Киселев. Труды Комиссии по аналитической химии АН СССР, 6, 46 (1955).
3. А. В. Киселев. Сб. «Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел». М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 47.
4. В. Х. Добрускин, Г. М. Белоцерковский, В. Ф. Карельская, Т. Г. Плаченов. Ж. прикл. химии, 40, 2443 (1967).
5. М. F. Bechtold, O. E. Snyder. Патент США № 2574902 (1951); Chem. Abstr., 1952, 1669.
6. М. М. Дубинин. Ж. физ. химии, 30, 1652 (1956).
7. М. М. Дубинин, Е. Г. Жуковская. Ж. физ. химии, 30, 1840 (1956).

А. А. Тагер, М. В. Цилипоткина, Э. Б. Маковская (Уральский государственный университет им. А. М. Горького, Свердловск). Представления о поверхности и пористости твердых адсорбентов полностью применимы к таким органическим сорбентам, как линейные и главным образом пространственные или «сшитые» полимеры. К числу пос-

ледних относятся ионообменные смолы. Пористость полимеров имеет большое практическое значение, она обуславливает диффузию в них реагентов, их способность к крашению, газопроницаемость и ряд других свойств. Поэтому очень важно располагать методами оценки их пористости.

Низкотемпературная сорбция паров азота уже давно применялась для определения удельной поверхности целлюлозы, различных волокон [1]. В ряде работ были сделаны попытки оценить удельную поверхность полимеров путем сорбции на них паров органических веществ [2] или воды [3]. При этом полимеры набухали в парах адсорбата, т. е. меняли свою структуру в процессе сорбции. Поэтому полученные значения удельной поверхности были явно завышенными. С 1958 г. мы начали применять метод сорбции паров органических веществ, инертных по отношению к данному полимеру [4]. При этом полимер в процессе сорбции ведет себя как жесткий сорбент, и наблюдаются закономерности, которые имеют место при физической адсорбции паров на минеральных сорбентах.

Различные полимеры характеризуются разным видом изотерм сорбции. Применяя в одних случаях уравнение БЭТ, а в других уравнение Дубинина — Радushкевича, можно определить удельную поверхность s и суммарный объем пор W_0 . Оба уравнения имеют обычную область применимости. Методом сорбции паров, инертных по отношению к полимерам веществ, были оценены удельные поверхности и суммарный объем пор многих полимеров. Исследованиями в области физико-химии полимеров показано, что классификация пор по их размерам, предложенная М. М. Дубининым для минеральных сорбентов, полностью сохраняется для полимеров. В полимерах наблюдаются микропоры, размеры которых соизмеримы с размерами адсорбируемых молекул, переходные поры и макропоры. Сами полимерные сорбенты можно разделить на непористые, микропористые, переходнопористые и макропористые. Величины s и W_0 , определенные для полимеров по метанолу и гексану, лежат в очень широких пределах от 1—3 до 100 м²/г. Суммарный объем пор большинства микропористых полимеров очень невелик ($\sim 0,03$ см³/г), т. е. на порядок меньше суммарного объема пор плотно упакованных активных углей [5].

Для таких микропористых сорбентов очень плодотворной представляется теория объемного заполнения микропор, так как речь идет не о поглощении поверхностью, а о «растворении» сорбата в фазе полимера. Микропоры — это молекулярные неплотности, имеющиеся в полимере, в которых распределяются молекулы веществ, плохо с ним взаимодействующие, и первые порции веществ, имеющих к полимерам большое термодинамическое сродство. Определение размера и геометрической формы этих пор для полимеров является очень сложной экспериментальной задачей. Поэтому нам представляется очень интересным энергетическое определение понятия «пора», которое предложено Б. П. Берингом и др. (см. стр. 382).

Особенно плодотворны все эти представления и методы при применении их к исследованию ионообменных смол и их «скелетов», т. е. к пространственным сополимерам, в которые еще не введены ионогенные группы. Здесь мы были пионерами, так как нами впервые были применены классические методы определения пористости ионитов [6, 7]. Впоследствии эти методы были использованы и другими исследователями. При этом было показано, что так называемые стандартные иониты имеют ничтожно малую пористость и, следовательно, могут сорбировать большие ионы только из сред, в которых они набухают.

Уже давно исследователи стремились создать ионообменные смолы, по пористости не уступающие лучшим сортам активных углей. Сейчас такие смолы созданы и получили название «макропористых» ионообменных смол. Они имеют поры, соответствующие переходной пористости, и настоящие макропоры с радиусами в несколько тысяч ангстрем, определение размера которых возможно только с помощью ртутной порометрии

Методы синтеза этих смол хорошо разработаны, и в зависимости от количества сшивающего агента и разбавителя, взятого в синтез, удельная поверхность их меняется в очень широких пределах, достигая значения 300 м²/г.

В ряде случаев пористость полимеров, определенная по азоту, меньше, чем по метанолу и *n*-гексану, несмотря на то, что размер молекул метанола и *n*-гексана больше, чем азота. Это объясняется очень большими коэффициентами объемного расширения исследованных полимеров, которые имеют порядок 10⁻⁴ град⁻¹. При таких значениях коэффициента расширения свободный объем полимера при изменении температуры на 200° С уменьшается на 10%, и неплотности в структуре полимера могут стать мало доступными для проникновения даже малых молекул азота. Однако при очень развитой пористости температурная усадка полимера практически может не оказывать влияния, и пористость, определенная по азоту, будет больше, чем по органическим веществам. Таким образом, метод низкотемпературной сорбции паров азота не всегда может дать правильную информацию о пористости полимеров. Во всем остальном полимерные сорбенты ведут себя так же, как и минеральные, многие из которых являются по существу неорганическими полимерами (цеолиты, силикагели, кремнеземы).

Л и т е р а т у р а

1. К. П. Мищенко, С. Л. Талмуд, В. И. Якимова. Коллоидн. ж., 21, 330 (1959).
2. K. Lauer. Kolloid. Z., 107, 86 (1944).
3. I. W. Rowen, R. L. Blain. Ind. Eng. Chem., 39, 1659 (1947); R. Simha, I. W. Rowen. J. Amer. Chem. Soc., 70, 1963 (1948).
4. А. А. Тагер, М. В. Цилипоткина, А. И. Суворова. Докл. АН СССР 120, 570 (1958).
5. А. А. Тагер, М. В. Цилипоткина, Д. М. Романова, М. М. Дубинин. Докл. АН СССР, 144, 602 (1962).
6. А. А. Тагер, М. В. Цилипоткина, А. Б. Пашков, Н. И. Быкова. Высокмолекулярные соединения, 2, 997 (1960).
7. А. А. Тагер, М. В. Цилипоткина, А. Б. Пашков, Э. Б. Маковская, Е. И. Лютсгартен, М. И. Иткина. Пластмассы, № 3, 23 (1966); № 5, 15 (1967).

Р. Э. Дэй (Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет). М. М. Дубинин (стр. 261) указал, что в методе *t*-кривых де-Бура нет каких-либо новых теоретических идей, что метод является эмпирическим. С этим, конечно, следует согласиться. Однако, как показано Парфиттом и Дэем [1], этот метод полезен, например, для доказательства наличия микропор в «непористых» образцах рутила. Обычно изотермы адсорбции азота при -195° С на таких образцах имеют нормальный вид (тип *II*), поэтому утверждение о наличии в них микропор является неожиданным. Де-Бур [2] получил стандартную *t*-кривую зависимости $v_{\text{адс}}/v_{\text{м}}$ (вЭт) от p/p_s для непористых образцов окиси алюминия. Однако Синг [3] считает, что для вычисления универсальной кривой целесообразнее применять величину, равную $v_{\text{адс}}/v_{0,4}$ (где $v_{0,4}$ — количество адсорбированного азота при $p/p_s = 0,4$), так как в случае адсорбции азота при -195° С капиллярная конденсация в переходных порах начинается выше этого относительного давления, когда заполнение микропор уже закончилось. Кривая Синга $v_{\text{адс}}/v_{0,4} = f(p/p_s)$ для непористых или широкопористых образцов кремнезема в интервале p/p_s от ~ 0,1 до 0,9 действительно универсальна и не зависит от удельной поверхности и типа кремнезема [4]. Эта универсальная кривая применима как к кремнезему, так и к окиси алюминия, однако она не применима к окиси хрома.

Из этой стандартной t -кривой Синга и изотерм адсорбции на неизвестном образце кремнезема $v_x = f(p/p_s)$ можно построить кривые зависимости v_x от $v_{\text{адс}}/v_{0,4}$. Эти кривые могут быть разделены на три типа. Первый тип соответствует прямой, проходящей через начало координат. Такой ход кривых получается для непористых адсорбентов. Второй тип соответствует линейной зависимости. В этом случае в образце имеются микропоры, объем которых равен отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат. Кривые третьего типа в начале линейны, а затем искривляются, показывая присутствие переходных пор. Тангенс угла наклона прямых в первом и втором случаях пропорционален внешней площади поверхности.

Системы со смешанной пористостью приведут к более сложным кривым. Последняя работа Синга [5] показывает, что адсорбция четыреххлористого углерода при 25° С — более чувствительный индикатор для определения различных типов пористых образцов этим методом, чем адсорбция азота.

Если в образце имеются микропоры, то применение метода БЭТ неправильно, так как ни s , ни v_M не являются в этом случае константами.

Л и т е р а т у р а

1. R. E. Day, G. D. Parfitt. Trans. Faraday Soc., 63, 708 (1967).
2. B. C. Lippens, J. H. de Boer. J. Catalysis, 4, 319 (1965).
3. K. S. W. Sing. Chem. and Ind., 1968, 1520.
4. G. D. Carruthers, R. E. Day, M. R. Harris, S. A. Mitchell, K. S. W. Sing. Chem. and Ind., 1968, 1762.
5. P. A. Cutting, K. S. W. Sing. Symposium on determination of Surface Area. Bristol, Butterworths, 1968.

А. И. Русанов (Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова, химический факультет). В связи с применениями термодинамической теории к процессам адсорбции и капиллярной конденсации мне показались интересными два момента, отмеченные М. М. Дубининым. Первый из них связан с применимостью уравнения Кельвина к области малых радиусов кривизны. М. М. Дубинин отмечает, что это уравнение в ряде случаев оказывается применимым до радиуса $r \approx 15 \text{ \AA}$. Само по себе это удивительно, так как уравнение Кельвина становится строгим термодинамическим соотношением лишь при $r \rightarrow \infty$. Для малых r кривые, соответствующие уравнению Кельвина и строгому термодинамическому соотношению, резко расходятся, однако область, где это расхождение имеет место, точно никем не определена. Представляет поэтому интерес обсудить те факторы, которые могут способствовать расширению области применимости уравнения Кельвина.

Прежде всего, необходимо отметить, что вогнутость поверхности жидкости является в этом отношении благоприятным, а выпуклость — неблагоприятным фактором. Для вогнутой поверхности давление пара ниже, чем для выпуклой, и, следовательно, предположение об идеальности пара, принимаемое при выводе уравнения Кельвина, выполняется лучше. При выводе уравнения Кельвина также предполагается, что поверхностное натяжение не зависит от радиуса кривизны. В действительности эта зависимость существует, но различна для вогнутой и выпуклой поверхности. Из термодинамики следует, что в случае вогнутой поверхности должен наблюдаться очень слабый максимум поверхностного натяжения, а в случае выпуклой — монотонное уменьшение поверхностного натяжения с увеличением радиуса кривизны, и, следовательно, для вогнутой поверхности имеется более протяженная область с практически постоянным поверхностным натяжением, что способствует выполнению уравнения Кельвина. Для обсуждения применимости уравнения Кельвина к жидкости

в порах адсорбента важное значение имеет также учет толщины и структуры адсорбционных пленок на границе жидкости с адсорбентом.

Второй момент связан с методом определения удельной поверхности адсорбентов по площади адсорбционной пленки, образование которой предшествует капиллярной конденсации. Соответствующее этому методу строгое термодинамическое соотношение может быть получено многими путями, в том числе, например, из тривиального соотношения

$$\int_1^2 dF = F_2 - F_1, \quad (1)$$

где F — свободная энергия; индексы 1 и 2 относятся к состояниям до и после капиллярной конденсации. Подставим в (1) термодинамические выражения

$$F_1 = -p_1^{(\beta)} V - (p_1^{(\alpha)} - p_1^{(\beta)}) V_1^{(\alpha)} + \gamma_1 A_1^{(\alpha\beta)} + \mu_1 m_1 + \mu_1^{(\alpha)} m^{(\alpha)}, \quad (2)$$

$$F_2 = -p_2^{(\beta)} V - (p_2^{(\alpha)} - p_2^{(\beta)}) V_2^{(\alpha)} - (p_2^{(\gamma)} - p_2^{(\beta)}) V_2^{(\gamma)} + \sigma^{(\alpha\gamma)} A^{(\alpha\gamma)} + \gamma_2 A_2^{(\alpha\beta)} + \sigma^{(\beta\gamma)} A^{(\beta\gamma)} + \mu_2 m_2 + \mu_2^{(\alpha)} m^{(\alpha)}, \quad (3)$$

$$dF = -p^{(\alpha)} dV^{(\alpha)} - p^{(\beta)} dV^{(\beta)} - p^{(\gamma)} dV^{(\gamma)} + \sigma^{(\alpha\gamma)} dA^{(\alpha\gamma)} + \gamma dA^{(\alpha\beta)} + \sigma^{(\beta\gamma)} dA^{(\beta\gamma)} + \mu dm, \quad (4)$$

где p — давление; V — объем; σ — поверхностное натяжение; γ — натяжение пленки на границе адсорбента с паром; A — поверхность; μ — химический потенциал; m — число молей; индексы α , β и γ относятся соответственно к адсорбенту, пару и жидкой фазе, образующейся при капиллярной конденсации, двойные индексы — к соответствующим поверхностям (предполагается, что в процессе капиллярной конденсации масса адсорбента $m^{(\alpha)}$ и общий объем системы V не меняется, тогда как адсорбируемое вещество подается в систему). Используя далее соотношения

$$V^{(\alpha)} \simeq \text{const}, \quad p_2^{(\gamma)} = p_2^{(\beta)}, \quad p^{(\gamma)} - p^{(\beta)} = -\sigma^{(\beta\gamma)}(c_1 + c_2), \quad (5)$$

где c_1 и c_2 — главные кривизны жидкой поверхности, получим выражение

$$\begin{aligned} & \sigma^{(\beta\gamma)} \int_0^{V^{(\gamma)}} (c_1 + c_2) dV^{(\gamma)} + \int_{A_1^{(\alpha\beta)}}^{A_2^{(\alpha\beta)}} \gamma dA^{(\alpha\beta)} + \int_{m_1}^{m_2} RT \ln \frac{p_2^{(\beta)}}{p_1^{(\beta)}} dm = \\ & = -(p_2^{(\beta)} - p_1^{(\beta)})(V - V^{(\alpha)}) - \gamma_1 A_1^{(\alpha\beta)} + \gamma_2 A_2^{(\alpha\beta)} + m_1 RT \ln \frac{p_2^{(\beta)}}{p_1^{(\beta)}}, \end{aligned} \quad (6)$$

которое в хорошо известном приближении

$$\gamma \simeq \sigma^{(\alpha\gamma)} + \sigma^{(\beta\gamma)} = \text{const} \quad (7)$$

примет вид

$$\sigma^{(\beta\gamma)} \int_0^{V^{(\gamma)}} (c_1 + c_2) dV^{(\gamma)} \simeq RT \int_{m_1}^{m_2} \ln \frac{p_2^{(\beta)}}{p^{(\beta)}} dm + m_1 RT \ln \frac{p_2^{(\beta)}}{p_1^{(\beta)}}. \quad (8)$$

Интеграл в левой части (8) для поры кругового сечения с почти параллельными стенками примерно равен $A^{(\alpha\gamma)}$, и выражение (8) принимает форму

$$A^{(\alpha\gamma)} = \frac{RT}{\sigma^{(\beta\gamma)}} \left[\int_{m_1}^{m_2} \ln \frac{p_2^{(\beta)}}{p^{(\beta)}} dm + m_1 \ln \frac{p_2^{(\beta)}}{p_1^{(\beta)}} \right]. \quad (9)$$

Обычно второй член в квадратных скобках мал, так что выражение (9) практически совпадает с обычно употребляемой для расчета $A^{(xy)}$ формулой.

В литературе уже отмечалось, что приближение (7) вносит определенную ошибку в расчет поверхности. Действительно, равенство (7) верно лишь в теории толстых пленок и теряет справедливость при переходе к тонким пленкам. Возникающую при использовании приближения (7) ошибку можно рассчитать в статистической теории тонких пленок, развитой нами совместно с Ф. М. Куни. Эта ошибка близка к вкладу, который вносится в полное поверхностное натяжение диффузной частью поверхностных слоев и который может быть оценен строго. По нашим данным, в случае поверхностных слоев жидкостей диффузная часть может вносить вклад примерно того же порядка, что и указываемый в докладе М. М. Дубинина вклад (30—40%) в натяжение на границе жидкости с твердым телом.

А. В. Киселев (Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет; Институт физической химии АН СССР, Москва). М. М. Дубининым дан обзор методов определения удельной поверхности s ; в основном это методы БЭТ и капиллярной конденсации. Помимо отмеченных им трудностей применения метода БЭТ следует еще учесть: 1) зависимость емкости монослоя a_m от температуры (например, в интервале температур 65—110° К a_{mAg} на графитированной саже уменьшается на 20% [1]); 2) невозможность его применения при малых энергиях адсорбции (малых s). Последним объясняется указанное Дубининым в табл. 1 (стр. 257) резкое увеличение площади w_m , приходящейся на молекулу C_6H_6 и H_2O в «плотном монослое» (т. е. уменьшение a_m) в результате замены групп ОН силикагеля на атом фтора (ослабление специфичности адсорбента). Хотя формально уравнением БЭТ и можно описать некоторую часть экспериментальной изотермы на модифицированных поверхностях, метод БЭТ в таких случаях неприменим, так как при малости s нельзя пренебречь влиянием неоднородности поверхности и взаимодействиями адсорбат — адсорбат. Однако для удобства сравнения экспериментальных данных для непористых и достаточно широкопористых адсорбентов целесообразно условиться величины адсорбции относить к s , определенной методом БЭТ по азоту при —195° С и $\omega_{mN_2} = 16,2 \text{ \AA}^2$, не забывая, что величина ω_{mN_2} , хотя и слабо, зависит от природы поверхности.

Следует указать на несвязанный с выбором ω_m абсолютный молекулярно-статистический метод Баркера и Эверетта [2]. Он основан на молекулярной теории адсорбции при высоких T и небольших θ и позволяет определить s из второго вириального коэффициента адсорбата. Вольф и Самс [1] рассчитали на ЭВМ соответствующие конфигурационные интегралы и из сопоставления с опытными изотермами определили s графитированной термической сажи. Из второго вириального коэффициента они получили следующие значения s (в $\text{м}^2/\text{г}$): Ag — 8,54, Xe — 8,68, Kr — 8,2, CH_4 — 8,8 и CD_4 — 7,3 (последнее значение определено неточно). Вольф и Самс указывают, что определение s через второй вириальный коэффициент, параметры которого находятся из свойств реальных газов, предпочтительнее определения через константу Генри. Однако и в последнем случае при определении параметров потенциальной функции с помощью формулы Кирквуда — Мюллера авторы получили величины s (Ag — 9,33, Xe — 9,48 $\text{м}^2/\text{г}$), практически не зависящие от размеров молекул и температуры и близкие к определенным из второго вириального коэффициента. Это указывает на правильный выбор потенциальной функции.

В отношении характеристики адсорбентов по характеру пористости, я считаю, что в предложенной мною [3] классификации было бы удобно разделить однороднокрупнопористые адсорбенты на две подгруппы — макропористые и переходнопористые. В [3] выделены неоднороднопористые адсорбенты, содержащие поры разных размеров. Методы капиллярной конденсации, ртутной порометрии и электронной микроскопии для многих однороднопористых адсорбентов дали близкие значения эффективных диаметров пор.

Наибольшие трудности вызывают тонкопористые адсорбенты, так как наличие или отсутствие капиллярной конденсации в них связано не только с размерами пор, но и с размерами молекул пара и природой поверхности. Для пористых кристаллов геометрия пор известна из рентгеноструктурных данных, однако и здесь есть трудности, связанные с неопределенностью: во-первых, вандерваальсовых размеров, образующих окна атомов и обменных катионов, и, во-вторых, положения катионов, особенно многозарядных. Следует использовать набор стандартных молекул разных размеров как для адсорбции из пара, так и из растворов в слабоадсорбирующем-ся растворителе. Полезны и макромолекулы определенной конформации.

Говоря о вандерваальсовых радиусах атомов или ионов, образующих скелет адсорбентов, мы можем говорить и об образуемой ими поверхности. У непористых и крупнопористых адсорбентов вся эта поверхность доступна для контакта с молекулами адсорбата, а у тонкопористых адсорбентов число мест контакта в сильной степени зависит от размеров и природы пор и молекул. *t*-Метод де-Бура, эквивалентный нашему методу сравнения поверхностных концентраций α на непористых и крупнопористых адсорбентах близкой природы, может дать дополнительную информацию для неоднороднопористых адсорбентов.

В связи с обзором, данным Л. В. Радужкевичем, я хотел бы отметить возможность построения структур сложения (или, как мы их называли раньше, корпускулярных структур) из частиц весьма правильной формы и очень близких по размерам. Таковыми, в частности, являются частицы аэросила с низкой *s* (франсила). Желательна разработка методов построения адсорбентов оптимальной структуры из таких корпускул на основании статистических оценок необходимых параметров и соответствующих радиальных функций распределения.

В. М. Лукьяновичем сделана важная попытка исследования микро-рельефа поверхности кристаллов. В работе [4] мы обнаружили несколько четких ступеней на изотерме низкотемпературной адсорбции Хе и Кг на этих кристаллах. Дюваль и Томи [5] нашли две четкие ступени (большую и маленькую) в области двумерного фазового перехода криптона на графитовых листочках. Во всех этих случаях таких ступеней немного. Я вижу в этом связь с выходом на поверхность кристаллов граней разных индексов, со структурами роста граней и с дислокациями. Вероятно, число таких энергетически резко отличных мест невелико, поэтому их не следует описывать непрерывными функциями распределения. Возможно, что детальные исследования структуры поверхности методом декорирования при повышении разрешения и адсорбционными методами помогут создать основы физической теории неоднородности поверхностей твердых тел, необходимой для развития молекулярной теории адсорбции на неоднородной поверхности (см. также [6, 7]).

Пористые полимеры важны для газо-хроматографических применений и для исследования молекулярных взаимодействий, поскольку они могут содержать разные способные к специфическому взаимодействию функциональные группы при низком фоне неспецифического взаимодействия. Нужны достаточно крупнопористые и ненабухающие пористые полимеры.

Л и т е р а т у р а

1. R. Wolf, J. R. Sams. J. Phys. Chem., 69, 1129 (1965).
2. J. A. Barker, D. H. Everett. Trans. Faraday Soc., 58, 1608 (1962).
3. А. В. Киселев. Ж. физ. химии, 33, 452 (1949).
4. Б. Г. Аристов, А. В. Киселев, В. М. Лукьянович, В. И. Трофимов, С. Шпигель. Ж. физ. химии, 42, 989 (1968).
5. X. Duval, A. Thomy. Compt. rend., 259, 4007 (1964).
6. W. J. Dunning. Solid-Gas Interface. N. Y., Ed. E. A. Flood, M. Dekker, 1967, p. 271.
7. А. В. Киселев, А. А. Лопаткин, В. И. Лоурис, С. Шпигель. Ж. физ. химии, 43, 2660 (1969).

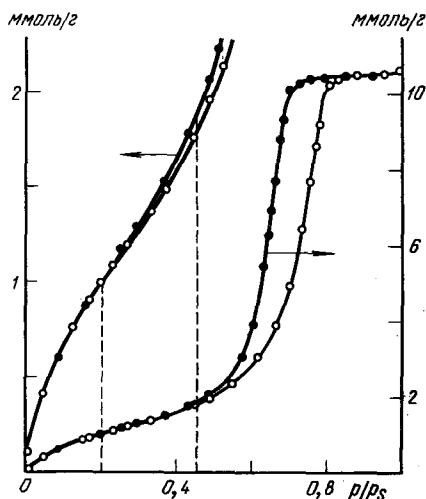
А. А. И с и р и к я н (Институт физической химии АН СССР, Москва).
Я хотел бы сделать некоторые замечания по существу вывода формулы для расчета поверхности адсорбционной пленки

$$s = \frac{1}{\sigma} \int_{a_m}^{a_s} RT \ln(p_s/p) da,$$

а также высказать мнение о том, кому принадлежит приоритет в ее выводе.

Эта формула была получена в работе [1], причем интегрирование предлагалось проводить начиная приблизительно с монослоя (a_m) до значения a_s , соответствующего $p/p_s = 1$. По этому поводу М. М. Дубинин пишет: «Позднее А. В. Киселев дал более общее термодинамическое обоснование и уточнение метода» (стр. 259). С этим трудно согласиться! Киселев только предложил начинать интегрирование не от значения a_m , а от значения a_h , соответствующего началу гистерезисной петли. Дубинин в своей статье отметил, что такое допущение не учитывает обратимую капиллярную конденсацию. Кроме того, мною было показано, что при точном измерении изотерм капиллярной конденсации в термостате-калориметре гистерезисная петля для переходнопористых сорбентов простирается, как правило, вплоть до a_m . Например, на рисунке приведена изотерма адсорбции бензола на силикагеле с порами $D = 100 \text{ \AA}$. Как видно из рисунка, гистерезисная петля доходит до $p/p_s \approx 0,2$ и $a \approx 1,0 \text{ ммоль/г}$, а емкость монослоя по БЭТ, полученная из этой же изотермы, составляет $1,09 \text{ ммоль/г}$. Таким образом, нижние пределы интегрирования a_m по [1] и a_h по А. В. Киселеву, совпадают. Лишь неопределенность местоположения a_h при измерениях изотерм адсорбции в обычных термостатах оставляет возможность произвольного выбора нижнего предела в широком интервале p/p_s . Однако и выбор значения a_m в качестве нижнего предела интегрирования логически небезупречен, так как именно величина a_m обычно и является объектом поиска.

При таком положении вещей предложение М. М. Дубинина о выборе в качестве нижнего предела интегрирования строго определяемой величины адсорбции, соответствующей границе применимости уравнения Кельвина, более приемлемо при определении s переходнопористых сорбентов.



Изотерма адсорбции бензола на силикагеле (в двух масштабах)

Отмечу также, что еще задолго до работы [1] Гюккель в своей известной книге [2] привел аналогичное выражение для дифференциальной мольной поверхности адсорбционной пленки

$$ds/da = \sigma^{-1} RT \ln(p/p_s).$$

По-видимому, это и есть первая публикация соответствующей формулы.

Л и т е р а т у р а

1. S. S. Kistler, E. A. Fischer, I. R. Freeman. J. Amer. Chem. Soc., 65, 1909 (1943).
2. E. Hückel. Adsorption und Kapillarkondensation. Leipzig, 1928.

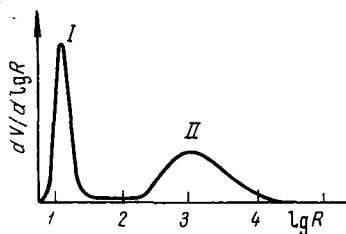
П. К. Мигаль (Кишиневский государственный университет). Основой для расчета распределения объема пор и их поверхности по эффективным радиусам обычно является десорбционная ветвь изотермы для интервала равновесных относительных давлений от значения p/p_s , соответствующего точке начала гистерезиса, до $p/p_s = 0,95$. В связи с этим нами было исследовано влияние дозированных количеств воздуха на адсорбционные и десорбционные ветви изотерм.

При адсорбции паров метанола на активном угле присутствие воздуха отражается на адсорбционной ветви изотермы и практически не сказывается на десорбционной. Для сорбции метанола на силикагеле введение воздуха практически не влияет на адсорбционную ветвь изотермы, но заметно влияет на десорбционную ветвь, причем с увеличением давления воздуха площадь гистерезисной петли увеличивается.

Эти данные следует учитывать в том случае, когда измерения сорбции проводятся в присутствии воздуха, например в качестве газа-носителя.

О. Н. Горошко (Филиал Государственного института азотной промышленности, Северодонецк). Классификация пористых структур, предложенная М. М. Дубининым, глубоко обоснована в тех случаях, когда физическая адсорбция является определяющей. Но иногда бывает целесообразно выделить другие виды пор, чтобы отразить какие-то их особенности, существенные при рассмотрении тех или иных вопросов. Это прежде всего относится к катализаторам, при работе которых физическая адсорбция не является определяющей, но размер пор весьма существен.

Например, промышленный цинк-хромовый катализатор синтеза метанола имеет резко выраженную бидисперсную пористую структуру корпускулярного типа, для которой дифференциальная кривая распределения объема пор по размерам показана на рисунке. Поры I и II резко различаются по размеру и форме, образованы в результате различных процессов, разделены пространственно, и роль их при работе катализатора существенно разная. Очевидно, в данном случае целесообразно рассматривать два вида пор — крупные и тонкие, и границу между ними провести вблизи 100 Å. В цинк-хромовом катализаторе могут быть микропоры. Выделение их в особую группу при анализе работы катализатора будет иметь смысл только в том случае, если протекание каталитического процесса в микропорах имеет какие-то специфические особенности. На основании полученных данных по каталитической активности микропористого цинк-хромового катализатора можно утверждать, что микропоры участвуют в гетерогенном каталитическом процессе. Другое дело — при изучении по-



Дифференциальная кривая распределения объемов пор по размерам

ристой структуры катализатора, когда наличие микропор определяет методический подход к исследованию пористой структуры.

Применение методики, разработанной М. М. Дубининым и сотрудниками, показало ее пригодность и для цинк-хромового катализатора. Можно было получать характеристики микропор W_0 и V как для чистой микропористости, так и при наличии переходных пор. Однако этих характеристик все же недостаточно, чтобы полностью охарактеризовать тонкие поры катализатора. Для протекания каталитического процесса необходим непосредственный контакт реагирующих молекул с катализатором. Поэтому величина «удельной поверхности», характеризующая зону протекания реакции, весьма существенна также в случае микропор. Понятие удельной поверхности в данном случае в какой-то мере условно и эквивалентно максимальному числу молекул, которое может разместиться в микропорах при непосредственном контакте с катализатором.

По-видимому, эту величину можно оценить на основе данных по хемосорбции. При известной форме пор можно попытаться также оценить эту характеристику геометрически из измерений физической адсорбции через долю касающихся стенок микропор адсорбированных молекул, предельно заполняющих микропоры. При этом необходимо знать размер микропор. Очевидно, при радиусе поры менее, чем 1,5 диаметра адсорбируемых молекул, можно считать, что все они касаются стенок пор, и «поверхность» в этом случае эквивалентна предельно адсорбированному объему. При большем размере микропор часть адсорбированных молекул не касается стенок пор, и их нужно вычитать из предельно адсорбированного объема. В предельном случае, когда радиус микропор равен 4—5 диаметрам молекул, стенок пор будет касаться 40—50% молекул, предельно заполняющих объем пор.

А. П. Карнаухов (Институт катализа СО АН СССР, Новосибирск). Точное описание реальных пористых систем, вероятно, невозможно без применения статистических методов. Из обзора Радущкевича [1] ясно, однако, что эта область развита пока еще очень слабо, и мы находимся здесь только в самом начале длинного и трудного пути. Л. В. Радущкевич в общем случае, конечно, прав, говоря о неоднозначности при описании пористых систем простыми методами. Для глобулярной системы, например, возможны многие вариации размеров частиц и их упаковки. К одному и тому же размеру пор приводят мелкие рыхлоупакованные и крупные плотноупакованные частицы. Эти системы по-разному поведут себя в отношении процессов массо- и теплопереноса, адсорбции и капиллярной конденсации; прочность, а также ультрапористость их будет различна. Поэтому неоднозначность для исследователей, работающих над этими вопросами, неприемлема. С другой стороны, они не располагают пока статистическими методами и не могут ждать, когда эти методы будут разработаны, и с их помощью можно будет решить задачу в общем виде,

т. е. получить распределение частиц по размерам и по плотности упаковок. К счастью, очень многие реальные системы приблизительно монодисперсны, и это дает возможность приближенного однозначного решения вопроса о их структуре.

Средний размер глобул D элементарно вычисляется из удельной поверхности s : $D = 6/\delta s$, где δ — плотность материала частиц. Плотность упаковки можно выразить средним числом касаний n на каждую частицу. Эта оценка труднее. Еще в 1953 г. мы с А. В. Киселевым при подготовке работы [2] оценили n на основании сопоставления пористости и координационного числа в правильных упаковках. С тех пор этот способ часто используется в советских и зарубежных работах. У нас, однако, никогда не было уверенности в том, что эта оценка достаточно удовлетворительна в применении к беспорядочным упаковкам одинаковых глобул. Приятным сюрпризом оказались найденные в литературе [3—5] данные по измерению чисел касаний и пористости в модельных системах случайных упаковок шаров, а также приведенные в [1] расчеты, сделанные по результатам работы [6]. Оказывается, что пористость при координационном числе $n = 8$ для правильной упаковки равна 0,32, для случайной упаковки 0,36; при $n = 6$ соответственно 0,48 и 0,49 и при $n = 4$ 0,66 и 0,60. Таким образом, пористость при данном n для правильных и случайных упаковок весьма близка, если сравниваются наименьшие из нескольких возможных ее значений, считая их наиболее вероятными. Следовательно, предложенная нами грубая оценка n , основанная на соотношениях для правильных упаковок, оказалась приблизительно верной и для случайных упаковок глобул. Оба средних параметра D и n неоднократно успешно использовались для приближенного решения многих прикладных задач, перечисленных выше. Легко показать, что они связаны простой зависимостью с преобладающим размером пор.

Ранее [7] мы нашли для глобулярных систем соотношение, мало чувствительное к координационному числу упаковки и приблизительно верное [8] для случайных упаковок одинаковых шаров: $s = 3V_{\text{п}}/d_{\text{п}}$, где $V_{\text{п}}$ — объем пор; $d_{\text{п}}$ — их преобладающий диаметр. Приравняв определенную так поверхность пор поверхности частиц, получаем $3V_{\text{п}}/d_{\text{п}} = 6/\delta D$, отсюда $d_{\text{п}} = \delta DV_{\text{п}}/2$. Для кремнезема $\delta \approx 2 \text{ г/см}^3$ и диаметр преобладающих пор численно равен $d_{\text{п}} \approx DV_{\text{п}}$. Это простое соотношение для силикагелей связывает диаметр пор с диаметром глобул и объемом пор, который отражает плотность упаковки. Широко известно, что размер пор приблизительно одного порядка с размером частиц. Из приведенного уравнения видно, что это действительно так, если $V_{\text{п}} \approx 1 \text{ см}^3/\text{г}$, т. е. если среднее число касаний ~ 4 . Если же упаковка плотнее, то $V_{\text{п}} < 1 \text{ см}^3/\text{г}$ и диаметр пор меньше диаметра частиц, что действительно наблюдалось электронным микроскопом с помощью метода реплик.

В этих оценках пока не использовалась вся информация, полученная при применении капиллярно-конденсационного или ртутно-порометрического методов. Очевидно, если использовать кривую распределения объема пор по их размерам, полученную с помощью этих методов, то можно вычислить и приблизительно распределение чисел касаний в системе, так как ясно, что для монодисперсной системы вариации в размерах пор обязаны только отклонениям в плотности упаковки от ее среднего значения. Метод такого вычисления будет описан отдельно.

Нам кажется, что подобные простые приближенные оценки в условиях, когда точная теория пока не создана, весьма полезны.

Л и т е р а т у р а

1. Л. В. Радущевич. Настоящий сборник, стр. 270.
2. А. В. Киселев. Докл. АН СССР, 98, 427 (1954).
3. W. O. Smith, P. D. Foote, P. F. Busang. Phys. Rev., 34, 1271 (1929).
4. G. D. Scott. Nature, 188, 908 (1960).
5. J. Naar, R. J. Wygal. Canad. J. Phys., 40, 818 (1962).
6. W. E. Morrell, J. H. Hildebrand. J. Chem. Phys., 4, 224 (1936).
7. А. П. Карнаухов. Сб. «Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел». М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 71.
8. Г. А. Грачев, К. Г. Ионе, А. П. Карнаухов, И. Д. Ратнер. Сб. «Методы исследования катализаторов и каталитических реакций», т. 2. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1965, стр. 42, 79.

М. М. Д у б и н и н (Институт физической химии АН СССР, Москва). В дискуссии не было принципиальных возражений против основных положений моей статьи. В некоторых случаях только уточнялись интервалы применимости ряда уравнений, например формулы Кельвина. Поэтому я ограничусь отдельными замечаниями.

Принципиально для меня важным является то, что развиваемые нами представления об адсорбции в микропорах получили положительную оценку. Я считаю необходимым подчеркнуть, что для микропористых адсорбентов понятие об удельной поверхности теряет физический смысл, хотя возможно говорить о взаимодействии молекул адсорбата в микропорах с атомами или молекулами скелета адсорбента. В ряде случаев в адсорбционном пространстве микропор могут быть адсорбционные центры. Это — ионообменные катионы в полостях цеолитов, а также кислые или основные радикалы в случае активных углей. Для теории адсорбции, в которой взаимодействия молекул адсорбата с активными центрами приписывается определяющая роль, имеет значение только число адсорбционных центров для единицы массы микропористого адсорбента и в частном случае цеолитов — их среднее число для одной полости.

В выступлении Р. Дэй были отмечены развиваемые К. С. У. Сингом представления о роли дефектов поверхности непористых адсорбентов, представляющие собой углубления молекулярных размеров, в которых адсорбционные потенциалы повышены. Как показал Дж. Д. Парфит, такие дефекты поверхности кристаллов двуокиси титана с формальным объемом $\sim 0,005 \text{ см}^3/\text{г}$ вносят искажения $\sim 30\%$ в определяемую по методу БЭТ удельную поверхность.

Применительно к капиллярной конденсации паров ценные соображения были высказаны А. И. Русановым. Следует приветствовать развитие термодинамических исследований в этой важной для нас области. Также ценны соображения О. Кадлеца об особенностях опорожнения переходных пор при давлениях, близких к давлению, отвечающему точке начала гистерезиса, основанные на экспериментальных данных фундаментального характера. Учет предложенного им механизма опорожнения мелких переходных пор в большей степени скажется на вычисляемых дифференциальных объемах пор вблизи нижней границы применимости капиллярно-конденсационных представлений. Предложенный Т. Г. Плаченовым метод исследования распределения объема пор для эффективных радиусов ниже 50 \AA целесообразно сопоставить с данными адсорбционного и капиллярно-конденсационного методов для оценки основных допущений.

Полученные Г. М. Белоцерковским образцы силикагелей с необычными параметрами пористой структуры представляют несомненный интерес для более детального исследования. Исследования А. П. Карнаухова позволяют выбирать более обоснованные модели эквивалентных модельных сорбентов. И, наконец, Ю. А. Эльтековым развит интересный метод «молекулярных щупов» применительно к переходным порам. Было

бы важно сопоставить его результаты с данными капиллярно-конденсационного метода для сорбента без пор с суженными входами.

И, наконец, следует заметить, что замена ОН-групп на поверхности силикагеля на атомы фтора не приводит для случая адсорбции H_2O и C_6H_6 к уменьшению константы с уравнения БЭТ. Поэтому такое предположение не может служить объяснением значительного увеличения молекулярных площадок по мере модифицирования поверхности.

Л. В. Радужевич (Институт физической химии АН СССР, Москва). Моя статья в основном дает подход к изучению структуры «систем сложения», что особенно важно в задачах динамики сорбции и фильтрации. Возможно, что для этих целей имеет смысл разделить системы сложения на две большие группы: системы с почти постоянной пористостью (зерновые системы) и системы с переменной пористостью (к ним относятся волокнистые материалы, пористость которых варьирует в очень широких пределах почти до единицы). Первые из них практически всегда имеют среднюю пористость от 0,36 до 0,45, и именно это привело к результатам, показанным в дискуссии А. П. Карнаухова, который считает, что беспорядочная упаковка зерен может быть аппроксимирована идеально упорядоченной их упаковкой. Я считаю, что это заключение сомнительно, так как жидкоподобная структура неупорядоченной упаковки, отсутствующая в идеальных упаковках, имеет большое значение в динамике сорбции, приводя к эффекту грануляции и продольной диффузии, тогда как для упорядоченных упаковок этот эффект должен быть иным.

В дискуссии по моей статье отмечался вопрос о капиллярной конденсации пара в шаровых упаковках. Теория капиллярной конденсации развивается очень медленно, хотя иногда появляются в печати статьи по расчету процесса для шаров. Большинство авторов рассматривает мой вывод для объема жидкости близ точки контакта шаров. Первой явилась статья Кройера [1], который подтвердил численно мои расчеты. Далее следует работа Мельроза [2] и, наконец, совсем недавно — работа Джиллесли с Сеттинери [3]. Последние распространяют мой метод вывода на случай неполного смачивания шаров жидкостью. Можно считать, что для макроскопических шаров конечный угол смачивания допустим, но для очень малых сфер порядка 100 Å угол смачивания всегда равен нулю, как было принято в моих работах. А. П. Карнаухов в своей статье заметил, что позднейшая стадия капиллярной конденсации с заливанием всех промежутков жидкостью описана в его работах. Я полагаю, что это мнение ошибочно. Ясно, что при повышении p/p_s мениски сливаются, но это вообще не ведет к полному заливанию всех полостей. Я не вижу никаких оснований для предположения о полном заливании всех полостей. Если данные сорбционных опытов будто бы указывают на большое количество сорбированной жидкости вблизи $p/p_s \approx 1$, то причиной является не капиллярная конденсация. После сливания менисков поверхность жидкости образует в полостях сложные фигуры Плато, соответствующие минимуму свободной энергии. Это отчетливо видно на опыте с проволочными каркасами; все полости между шарами будут заполнены пересекающимися друг с другом пленками. Форму некоторых из этих фигур мне удалось вычислить.

Л и т е р а т у р а

1. S. Kruyer. Trans. Faraday Soc., 54, 175 (1958).
2. J. C. Melrose. Amer. Inst. Chem. Engineers J., 12, 986 (1966).
3. T. Gillespie, W. J. Settineri. J. Colloid. Interface Sci., 24, 199 (1967).

СТАТИСТИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ТЕОРИИ АДСОРБЦИИ

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ТЕОРИИ ПРОСТЫХ ЖИДКОСТЕЙ

А. М. ЕВСЕЕВ

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
химический факультет*

Простые жидкости — это жидкости, построенные из атомов со сферически симметричным потенциалом взаимодействия. Молекулярно-кинетическая теория газов достигла наибольшего развития в результате применения модели жестких сфер. Понятие о простых жидкостях является естественным развитием этой модели, которая и в теории жидкости не утратила своего познавательного значения. Модель жестких сфер учитывает существенное свойство молекул — непроницаемость; добавление к этой модели сил притяжения создает модель простой жидкости, учитывающей второе существенное свойство молекул — притяжение, благодаря чему образуется жидкость и твердое тело. Вследствие относительной простоты модели простой жидкости ее статистическая теория наиболее развита.

Успех теории простых жидкостей не исключает необходимости конструирования других потенциалов взаимодействия между молекулами, исходя из их формы и свойств. Но пути развития теории более сложных жидкостей подсказывает теория простых жидкостей.

Развитию статистической теории жидкости был дан толчок в результате экспериментальных исследований структуры жидкости, которые начались значительно позже исследований структуры кристаллов. Введение понятия радиальной функции распределения направило основные усилия теории на разработку способов теоретического расчета этой функции, наглядно характеризующей ближний порядок в жидкости. Знание одной этой функции распределения не решает всех задач теории жидкости. Но тем не менее принципиально важное значение имеет путь расчета этой функции, путь теоретического расчета структуры жидкости. Однако исторически раньше возникли приближенные теории, использующие лишь первую информацию, представляемую радиальной функцией распределения плотности. Речь идет о координационном числе в жидкости. С помощью радиальной функции распределения можно показать, что в среднем каждый атом в жидкости окружен таким числом ближайших соседей, что возможно говорить о близости структуры и характера теплового движения атомов в жидкости и твердом теле. Поскольку в первом приближении предполагаются короткодействующие силы между атомами, то для характеристики термодинамических свойств жидкости можно ограничиться учетом лишь взаимодействия данного атома с атомами его первой координационной сферы. Эти

представления о структуре жидкости были использованы в теории Леннарда-Джонса и Девошпайра [1] для оценки конфигурационного интеграла в сумме по состояниям по Гиббсу:

$$Q = \frac{1}{N!} \int e^{-U(r_1, r_2, \dots, r_N)/kT} dr^N. \quad (1)$$

Здесь $U(r_1, \dots, r_N)$ — потенциальная энергия системы N атомов; dr^N — условная запись элемента объема конфигурационного пространства.

Исходные положения для оценки энергии U следующие. Между атомами действуют центральные силы, определяемые межмолекулярным потенциалом $\Phi(r)$, зависящим лишь от расстояния между центрами двух атомов. Полная энергия является аддитивной величиной, равной сумме потенциалов взаимодействия пар атомов, и выражается формулой

$$U = \sum_{i < j} \Phi(r_{ij}). \quad (2)$$

Предполагается далее, что потенциал Φ имеет вид

$$\Phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (3)$$

В решеточных теориях жидкости предполагается, что весь объем можно разбить на N малых объемов, причем внутри каждого помещается один атом. Решетка, составленная из центров этих объемов-ячеек, может быть виртуальной, но около каждого узла ближайшие соседи-атомы расположены симметрично на некотором расстоянии $a = \sqrt[3]{V/2v}$. Таким образом, потенциальная энергия данного атома в ячейке, усредненная по всем направлениям, равна

$$u_i(r) = Z\Phi^*(r/a),$$

где $\Phi^*(r/a)$ — усредненный по всем направлениям потенциал взаимодействия двух молекул; Z — координационное число атомов в ближайшей координационной сфере.

Такое упрощение формулы для потенциальной энергии системы многих частиц (приближение самосогласованного поля) позволяет легко рассчитать интеграл по состояниям

$$Q_f = e^{U(0)/kT} v_f^N, \quad (4)$$

где

$$v_f = \int_0^a e^{-u_i(r)/kT} 4\pi r^2 dr \quad (5)$$

«свободный» объем. В соответствии с условным названием интеграла по ячейке теория получила название теории свободного объема. Этот интеграл (4) в пределе малых плотностей стремится к значению

$$Q_f \rightarrow \frac{V^N}{N^N},$$

в то время как строгий расчет в том же пределе дает значение

$$Q = \frac{V^N}{N!} = Q_f e^N.$$

Для согласования выводов строгого расчета и расчета по теории свободного объема искусственно вводится дополнительный член в энтропию —

$$\Delta S_{\text{кол}} = k \ln e^N = R.$$

Объяснение этой величины дал Кирквуд [2]. Записывая приближенно сумму по состояниям в соответствии с формулой (4), мы учитываем лишь малую часть фазового пространства и лишь часть суммы по состояниям, которую следует записать как сумму по всем возможным распределениям молекул по ячейкам при заданном заполнении ячеек: m_1 — в первой ячейке, m_2 — во второй ячейке и т. д. Часть суммы, обычно учитываемая в теории свободного объема, это интеграл, отвечающий однократному заполнению ячеек

$$Q = \sum_{(m_1 \dots m_N=0)}^N \frac{N!}{m_1! m_2! \dots m_N!} Q^{(m_1 \dots m_N)}. \quad (6)$$

Окончательно из (6) получаем формулу

$$Q = Q_f^{(1)} \sigma^N,$$

где $\sigma^N \rightarrow e^N$ при малой плотности и $\sigma^N \rightarrow 1$ при большой плотности. Таким образом, «коллективная» энтропия связана со способом расчета суммы по состояниям и, в частности, с тем обстоятельством, что интеграл рассчитывается по ячейкам, закрепленным в пространстве неподвижно. Как бы мы ни разбивали объем на ячейки, способ оценки суммы по состояниям остается одним — приближенным учетом лишь части суммы. Можно строго обосновать введение множителя $1/2$ в выражение для потенциальной энергии системы N молекул в ячейечном приближении, но только в том случае, если узлы решетки закреплены в пространстве, как это имеет место в случае кристалла.

В связи с этой же проблемой «коллективной» энтропии многие авторы обратились к представлению о дырках в жидкости. Понятие дырки в жидкости было введено Френкелем [3]. Его последователи полагали, что узлы, занятые атомами и незанятые, имеют одну природу, т. е. это узлы одной закрепленной в пространстве решетки. Но число ячеек (занятых узлов решетки и дырок) свободных узлов решетки в сумме больше, чем число атомов. Тогда каждая молекула или атом могут быть окружены как занятыми атомами ячейками, так и свободными ячейками — дырками. Если ω_i — доля свободных ячеек из общего числа Z соседних ячеек, то потенциальная энергия молекулы в ячейке

$$u_i = \frac{Z}{2} (1 - \omega_i) \Phi^*(0) + Z (1 - \omega_i) \Phi^*(r), \quad (7)$$

а конфигурационная часть суммы по состояниям

$$Q = \sum_{(\omega_i)} \prod_i^N e^{-u(0, \omega_i)/kT} v_f(\omega_i), \quad (8)$$

где суммирование проводится по всем сочетаниям молекул, изменяющим ω_i хотя бы у пары молекул. Применяя различные способы аппроксимации величины ω_i , разные авторы получают различную зависимость интеграла по ячейке v_f от средней величины $\bar{\omega}$, т. е. от среднего заполнения ячеек ближней координационной сферы, и различные качественные результаты. В пределе малой плотности величина σ^N , определенная выше, по теории дырок стремится к величине e^N . Таким образом, проблема «коллективной» энтропии в теории дырок качественно решается правильно.

Следует отметить, что допуская наличие дырок в решетке, мы закрепляем понятие решетки. Но модель жесткой решетки противоречит природе жидкости, поскольку в действительности решетки в жидкости не существует — жидкость изотропна. Эта модель является чисто техническим средством для оценки интеграла по состояниям.

Произведение сумм по ячейкам в формулах (4) и (8) выражает предположение о независимости движений атомов в ячейках. Иначе говоря, полная замена действительного выражения для потенциальной энергии системы суммой потенциальных энергий для отдельных молекул в самосогласованном поле уничтожает связь в движениях молекул, уничтожает причину кооперативных процессов в жидкостях, что является нарушением природы жидкости в модели. Поэтому следующим этапом в приближенных теориях явилась теория де-Бура, названная ячейечно-групповой. Молекулы движутся в своих ячейках, но их движение коррелируется движением молекул в соседних ячейках. Иначе говоря, полную потенциальную энергию системы следует представить как сумму потенциальных энергий групп молекул, находящихся в самосогласованном поле остальных молекул.

Ячеечно-групповая теория является лучшим приближением, чем теория свободного объема, но во всех вариантах ячейечного метода расчета интеграла по состояниям предполагается известной структура жидкости, по крайней мере известно строение ближней координационной сферы. Расположение центров ячеек может соответствовать различным типам решеток, но всегда предполагается, что эти ячейки жестко закреплены в пространстве. Хаотическое распределение молекул, изотропность жидкости обусловлены в этих теориях лишь нарушением дальнего порядка в решетке. Возможные попытки построить теорию функции распределения атомов на основании таких ячейечных представлений должны быть основаны на идее существования нерегулярной, но жесткой решетки, узлы которой являются центрами ячеек.

Дальнейшее развитие идеи ячейечного метода и его значительное видоизменение будет отражено при рассмотрении более последовательного метода условных функций распределения. Но прежде следует рассмотреть идеи строгой статистической теории жидкости, которая тоже использует приближения, но в силу своего формализма эти приближения на первый взгляд кажутся более приемлемыми, чем грубые модели структуры в теории свободного объема.

Это второе генеральное направление в теории жидкости характеризуется введением с самого начала строгого понятия коррелятивной функции распределения. Основная коррелятивная функция — бинарная — характеризует и структуру, и термодинамику жидкости, потенциальная энергия которой может быть представлена как сумма парных потенциалов. Бинарная коррелятивная функция сферически симметрична для жидкости и газа и определенным образом отождествляется с радиальной функцией распределения, получаемой из эксперимента. С помощью распределения Гиббса $f^N \sim Ce^{-E/kT}$ для канонического ансамбля эта функция записывается следующим образом:

$$g^N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{N!}{(N-2)!} \frac{V^2}{N^2} \frac{\int f^N d\mathbf{r}^{N-2}}{\int f^N d\mathbf{r}^N}. \quad (9)$$

Если задано положение одного из атомов, то распределение плотности относительно этого атома определится формулой

$$dW = \frac{N}{V} g(r) 4\pi r^2 dr,$$

где $g(r)$ может быть отождествлена с «экспериментальной» радиальной функцией распределения.

Формальные математические преобразования [дифференцирование выражения (9)] позволяют составить строгое уравнение, связывающее бинарную функцию распределения с тернарной следующим образом:

$$kT \frac{\partial g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\partial \mathbf{r}_1} = - \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{r}_1} g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \frac{N}{V} \int \frac{\partial \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3|)}{\partial \mathbf{r}_1} g^3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) d\mathbf{r}_3. \quad (10)$$

Для решения этого уравнения применяется следующее приближение, получившее название суперпозиционного приближения:

$$g^3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \approx g^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) g^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) g^2(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3).$$

В результате приходят к уравнению

$$kT \ln g(r) = - \Phi(r) - \frac{N}{V} \int K(r-r') [g(r') - 1] dr', \quad (11)$$

которое может быть численно решено с целью теоретического расчета $g(r)$, т. е. теоретического расчета структуры жидкости.

Такой подход к объяснению структуры жидкости по идее является строгим. Радиальная функция распределения, рассчитанная из уравнения (11), качественно отражает свойства функции распределения, определяемой из эксперимента. Однако суперпозиционное приближение неприменимо для вещества при большой плотности даже в качественном отношении. Поэтому после появления теории Боголюбова — Борна — Грина — Кирквуда (ББКГ) [4] продолжались поиски более приемлемых математических аппроксимаций как для решения приведенного выше уравнения, так и для составления новых интегральных уравнений. Среди этих работ существенными являются работы, посвященные уравнению в приближении гипер-сетевой цепи и уравнению Перкуса — Йевича [5].

Для вывода уравнения гипер-сетевой цепи используется диаграммная техника и теорема Майера [6]. Бинарная функция распределения может быть представлена в виде следующей суммы модифицированных майеровских интегралов, в которых интегрирование проводится по координатам всех частиц, кроме двух выбранных:

$$G(r) = [g(r) - 1] = f(r) + [1 + f(r)] C(r),$$

$$C(r) = \sum_{n=1}^{\infty} \rho^n \sum_{\mu(n, \gamma)} \frac{1}{\mu(n, \gamma)} \int \prod_{ij} f_{ij} \prod_{j=3}^{n+2} d\mathbf{r}_j, \quad (12)$$

где ρ — плотность; $\mu(n, \gamma)$ — комбинаторный фактор. Это же разложение (12) можно представить в виде суммы диаграмм

$$C(r) = \rho \left[\text{diagram 1} \right] + \rho^2 \left[\text{diagram 2} + \text{diagram 3} + \text{diagram 4} + \frac{1}{2} \text{diagram 5} + \frac{1}{2} \text{diagram 6} \right] + \rho^3 [\dots], \quad (13)$$

где светлый кружок отвечает той частице в группе, по координатам которой интегрирование не проводится. По типу диаграмм сумма (13) разбивается на три части (последовательные, параллельные и мостовые диаграммы):

$$C(r) = S(r) + P(r) + B(r).$$

Используя упомянутую выше теорему Майера, можно показать, что, пренебрегая вкладом в бинарную функцию распределения мостовых диа-

грамм $B(r)$, можно получить следующее соотношение:

$$1 + C(r) = e^{S(r)}.$$

Далее, используя ту же диаграммную технику, получают интегральное уравнение

$$S(r) = \rho \int T(r_1 - r_3) G(r_{32}) dr_3 = \rho \int T(r - x) G(x) dx, \quad (14)$$

где

$$T(r) = G(r) - S(r),$$

$$S(r) = \ln g(r) + \frac{\Phi(r)}{kT}.$$

В конечном виде интегральное уравнение может быть представлено в следующем виде:

$$\ln g(r) = -\frac{\Phi(r)}{kT} + \rho \int \left[g(r-x) - 1 - \ln g(r-x) + \frac{\Phi(r-x)}{kT} \right] \times \\ \times G(x) dx. \quad (15)$$

Это уравнение по форме совпадает с уравнением ББГК, но отличается ядром уравнения.

Вторая серия работ, появившихся в последние годы, посвящена исследованию уравнения Перкуса — Йевича, вывод которого вначале был проведен с использованием техники коллективных переменных. Это уравнение имеет следующий вид:

$$g(x) e^{\Phi(x)/kT} = 1 + \rho \int (e^{-\Phi(y)/kT} - 1) g(y) e^{\Phi(y)/kT} \times \\ \times [g(x-y) - 1] dy. \quad (16)$$

Интегральные уравнения (14), (15) и (16) являются приближенными уравнениями, решения которых в разной степени приближаются к экспериментальным функциям $g(r)$ и к более точным расчетам машинных методов. В основе каждого интегрального уравнения лежит математическая аппроксимация, в разной степени обоснованная физически, но в большинстве случаев физическое содержание этих аппроксимаций далеко не отвечает истинной природе жидкости.

Более точные расчеты структуры жидкости и ее термодинамических свойств можно провести с помощью машинной техники расчетов по методу Монте-Карло и методу динамического расчета. Математические же приближения не всегда оказываются рациональными, если речь идет о формулах, лишенных физической основы. Так, например, при расчете уравнения состояния для аргона оказывается, что критические константы, рассчитанные по теории свободного объема, лучше согласуются с экспериментальными данными, чем рассчитанные с помощью суперпозиционного приближения. Но более богатые сведения о структуре жидкости и более точные количественные расчеты можно извлечь из методов машинной математики. Степень приближения к эксперименту расчетов определяется в основном возможностями машин, а эти возможности непрерывно растут.

Расчет термодинамических свойств по методу Монте-Карло осуществляется путем численного интегрирования конфигурационного интеграла для некоторого числа частиц, безусловно, меньшего, чем число молекул в 1 моле, но достаточно большого, чтобы можно было предполагать выполнение статистических закономерностей. Кроме того, вводятся периоди-

ческие граничные условия, на деле сводящие расчет статистической суммы к расчету произведения сумм по состояниям по большим ячейкам, на которые делится весь объем 1 моля жидкости. Статистическая сумма выражается так:

$$Q \approx \sum_i \exp\left(-\frac{u_i}{kT}\right),$$

где суммирование осуществляется по некоторому набору состояний, реализуемых с помощью цепей Маркова. По закону больших чисел среднее значение какой-либо величины по ансамблю

$$\langle F \rangle = Q^{-1} \sum_i F_i \exp\left(\frac{u_i}{kT}\right) \quad (17)$$

можно заменить средней величиной вдоль цепи Маркова, если вероятность одношагового перехода $P_{ij}^{(1)}$ выбрать соответствующим образом. Надо, чтобы выполнялись соответствующие соотношения для вероятностей перехода в эргодической цепи Маркова. В формуле (17) u_i — энергия всех частиц в положении i ; F_i — функция от координат. Так как для достаточно точного расчета необходимо реализовать цепи Маркова длиной в миллионы переходов, то, естественно, что такие расчеты стали возможны лишь с появлением электронных счетных машин.

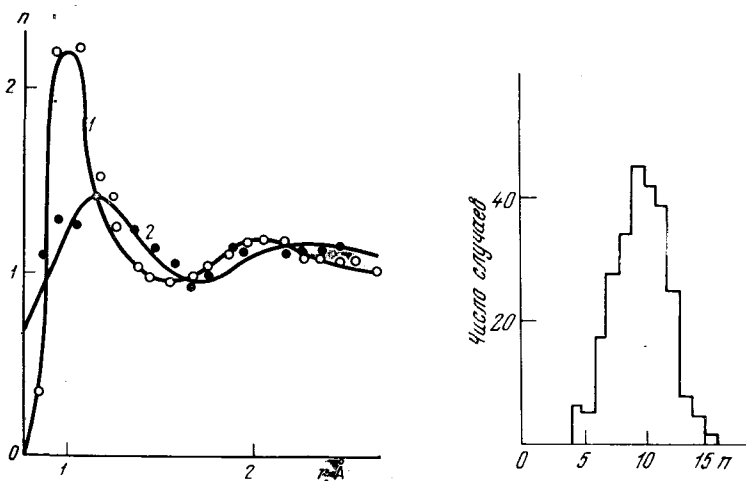
Еще более перспективен и интересен метод молекулярной динамики для исследования структуры и расчета термодинамических свойств различных молекулярных моделей [7]. Этот метод также стал возможным лишь в век новой вычислительной техники. Сущность его заключается в интегрировании уравнений движения системы многих частиц, т. е. в использовании только механической модели молекулярной структуры вещества. Усреднение различных микроскопических величин вдоль траектории точки в фазовом пространстве позволяет найти макроскопические термодинамические величины. Но важнее всего то, что таким образом мы можем построить картину молекулярного строения газа или жидкости и исследовать ее флуктуацию и ее мелкие детали с большей точностью и более тонко, чем это можно сделать при анализе экспериментальных данных по рассеянию излучений.

Однако и в этом методе нужно, хотя не обязательно, применять приближения типа граничных периодических условий. Основной куб, в котором находится ограниченное число частиц, окружен 26 кубами, содержащими каждый то же число молекул, что и основной куб, с тем же расположением их относительно вершин куба, смещенных по осям координат на расстояние, равное длине ребра куба в разных вариантах. Ограничение числа частиц в основном кубе связано с малой скоростью работы вычислительных машин. Это ограничение ставит ряд вопросов о влиянии периодических условий на результаты счета. Увеличение числа частиц в основном кубе при использовании машин с большой памятью и скоростью работы снимет эти вопросы.

Результаты расчета структуры жидкого аргона, приводимые ниже, получены на модели из 256 частиц, помещенных в куб с длиной ребра 7,784 σ , где σ — параметр потенциала взаимодействия, уже приведенного ранее [см. уравнение (3)]. Здесь $\sigma = 3,4 \text{ \AA}$, $\xi/k = 120^\circ \text{ K}$, температура 158,3° K. Решение уравнений движения:

$$d\xi_i = \eta_i \quad (i = 1, 2, \dots, N), \quad (18)$$

$$\frac{d\eta_i}{dt} = \alpha_i = 24 \sum \frac{\xi_i - \xi_j}{\rho_{ij}} \left\{ \frac{2}{\rho_{ij}^{12}} - \frac{1}{\rho_{ij}^6} \right\}$$



Р и с. 1. Структура жидкого аргона

1 — радиальная функция распределения; 2 — пространственно-временная коррелятивная функция ($t = 6 \cdot 10^{-13}$ сек)

Р и с. 2. Распределение упаковок атомов в ближней координационной сфере по координационным числам

проводилось методом разностных схем. Через некоторое число шагов системы из произвольного начального положения в фазовом пространстве переходит в наиболее вероятное положение или в равновесную область. После этого рассчитывалась радиальная функция распределения

$$g(r) = \frac{\Delta n}{4\pi r^2 \Delta r \rho},$$

где n — число частиц в сферическом слое толщиной Δr на расстоянии r от выбранной частицы. Усреднение $g(r)$ проводилось для нескольких точек на кривой в фазовом пространстве. На рис. 1 приведена кроме $g(r)$ еще пространственно-временная бинарная коррелятивная функция $G_d(r, t)$, которая наглядно характеризует изменение распределения атомов около той точки, где в момент времени $t = 0$ находился центральный атом, т. е. изменение со временем «квазикристаллической» структуры жидкости. Нетрудно получить распределение координационных чисел (рис. 2), которое наглядно характеризует отсутствие строгого порядка в жидкости и показывает, что в жидкости встречаются различные упаковки атомов в ближней координационной сфере. Такую информацию о структуре жидкости нельзя получить экспериментально. Из анализа этого распределения можно сделать вывод о его нормальном характере.

Еще одним интересным результатом машинных методов расчета структуры и термодинамики является установление фазового перехода жидкость — твердое тело, который проявляется на диаграмме $p - V$. Уравнение состояния может быть выражено формулой

$$\frac{pV}{kT} = 1 - \frac{2\pi}{kT \cdot 3v} \int \Phi'(r) r^3 g(r) dr. \quad (19)$$

Характерно, что уже для модели жестких сфер при определенной плотности найдено явление разрыва кривой $p - V$ на две ветви. Этот разрыв интерпретируется как фазовый переход жидкость — твердое тело. Таким образом, впервые прямым путем было показано, что каноническое

распределение Гиббса может содержать в себе возможность описания фазового перехода первого рода.

К такому же явлению на кривой $p(V)$ приводит и другой метод расчета радиальной функции распределения — метод условных функций распределения, предложенный нами [8]. В отличие от метода коррелятивных функций в варианте суперпозиционного приближения метод условных функций распределения использует не математическую аппроксимацию, а исходные физические приближения метода ячеек, но в улучшенном варианте. Можно строго ввести условную функцию распределения, которая определяет вероятность обнаружения атома в каком-либо элементе объема, если задано положение центра ячейки. Положение центра ячейки и локализация движения атома в ячейке характеризуются единичной функцией, равной нулю, если конец вектора, обозначающего положение атома, находится вне ячейки определенного объема Δ_i . Такая условная функция распределения позволяет составить ядро интегрального уравнения, связывающего функцию распределения атомов и новую функцию распределения центров равновесия или центров ячеек, в которых локализовано движение атомов. Эта новая функция распределения не должна значительно отличаться от функции распределения атомов и может быть выражена через последнюю путем усреднения по объемам Δ_i следующим образом:

$$g_0(s) = \frac{1}{\Delta^2} \int_{\Delta} \int_{\Delta} g(|s + q_2 - q_1|) dq_1 dq_2, \quad (20)$$

где q_i — координаты в системе ячейки; s — расстояние между двумя центрами равновесия. Основное уравнение для расчета радиальной функции распределения составляется на основании теоремы о полной вероятности, по которой

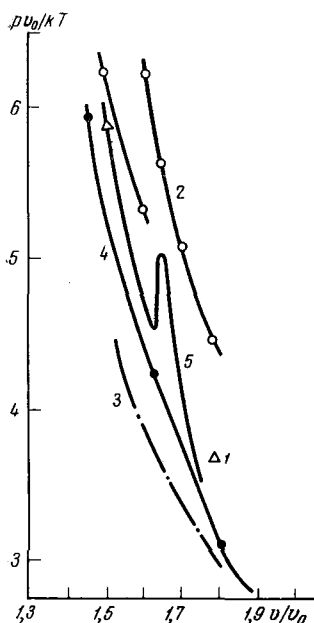
$$g(x) = \int k(x, s) g_0(|s|) ds. \quad (21)$$

Здесь $k(x, s)$ — условная функция распределения вероятности найти два атома на расстоянии x друг от друга, если заданы положения центров равновесия на расстоянии s . Это ядро интегрального уравнения получается из условных функций распределения по ячейке. Как уже указывалось, модельной основой этих уравнений служит представление о тепловом движении атомов в жидкости как о нерегулярных колебаниях около изменяющих во времени положение центров равновесия. Совместное решение двух интегральных уравнений (20) и (21) дает в частной модели жестких сфер формулу для радиальной функции распределения вида

$$g(x) = 1 + \frac{1}{x} e^{-\alpha x} (A_1 \cos \beta x + A_2 \sin \beta x). \quad (22)$$

Расчет уравнения состояния (рис. 3) с использованием этих решений для бинарной функции распределения в случае жестких сфер приводит к отчетливой границе существования жидкого состояния в отношении его плотности. Численные результаты совпадают достаточно хорошо с результатами методов машинного расчета в области больших плотностей (лучше, чем результаты по методу суперпозиционного приближения). Как и в случае машинного расчета уравнения состояния, метод условных функций показывает, что граница существования жидкости (флюида) соответствует ее плотности, равной $V/V_0 = 1,5-1,6$, где V — объем моля жидкости; V_0 — объем моля жестких шаров при плотной упаковке.

Существование фазового перехода в случае модели жестких сфер указывает на абсолютный характер этого перехода для веществ, молекулы которых взаимодействуют по типу жестких сфер с потенциалом притя-



Р и с. 3. Уравнение состояния для жестких сфер

1 — метод Монте-Карло; 2 — метод динамического расчета; 3 — метод коррелятивных функций, суперпозиционное приближение; 4 — теория свободного объема; 5 — метод условных функций распределения

жения, т. е. для молекул, составляющих простую жидкость. Это значит, что для перехода жидкость — твердое тело нельзя найти критическую точку, потому что фактор сжимаемости для жестких сфер не зависит от температуры:

$$\frac{pV}{kT} = 1 + \frac{2\pi\sqrt{2}}{3} \left(\frac{V_0}{V} \right) g(a),$$

где a — диаметр жесткой сферы.

Бернал [9], выдвигая свою оригинальную гипотезу о геометрической особенности строения жидкости, приходит к тем же выводам. В отличие от других модельных теорий теория Бернала предполагает, что плотная упаковка в жидкости не похожа на таковую в кристалле. Жидкость рассматривается как однородное, нерегулярное построение молекул. При этом в жидкости нет ни кристаллических областей, ни «дырок» — пустот среди правильной решетки. С увеличением объема, по мысли Бернала, в результате нагрева жидкости при постоянном давлении уменьшается физическое, по его терминологии, координационное число. Но геометрическое расположение атомов, их взаимная соприкасаемость характеризуется одним признаком при температурах, близких к температуре плавления, и при температуре, близкой к критической. Этот признак заключается в том, что в жидкости осуществляется преимущественное пентагональное размещение соседних атомов.

Строя модели и широко используя общие соображения о возможных геометрических построениях атомов в жидкости, Бернал приходит к выводу, что в нерегулярной плотной упаковке наиболее часто встречается такое соседство атомов, при котором атом-шар касается пяти соседних. В правильной решетке (гранецентрированной кубической) плоскости, проведенные между соседними атомами при пересечении, образуют додекаэдр с четырехугольными гранями. При нерегулярной плотной упаковке у таких многогранников преобладают пятиугольные грани. Основной тезис Бернала состоит в положении, что «нерегулярная плотная упаковка и пентагональное размещение непременно связаны между собой». Поэтому

абсолютное различие в способе координации, при котором пространство плотно заполняется, в случае кристалла и жидкости вызывает абсолютно скачкообразный переход между двумя этими фазами. Это фазовый переход первого рода, но без критических явлений.

Нерегулярная плотная упаковка должна иметь больший объем, чем регулярная. На всем интервале существования жидкости (по температуре и давлению), по Берналу, должно осуществляться описанное выше геометрическое расположение соседей. При определенной температуре происходит кооперативное явление переход жидкость — пар (газ) без скачкообразного изменения объема.

Ясное отражение разрыва связей между молекулами при температуре выше критической обнаружено в аргоне по кривой зависимости теплоемкости от температуры при постоянном давлении. С изменением давления температуры перехода образуют закритическую линию, продолжающуюся неопределенно далеко от критической точки на диаграмме $p - T$.

Такие же идеи развивает Семенченко [10], использовавший для анализа закритических явлений не только теплоемкость, но и другие вторые производные термодинамического потенциала. Подчеркивается, что состояния жидкости и газа не являются состояниями одной текучей среды — флюида, а являются различными по структуре состояниями.

Модельные представления помогают наглядно представить структуру жидкости. Но для этой цели еще в большей мере служат методы машинного расчета динамики молекулярной системы. Они — единственное средство проверить, например, представления Бернала. Так как в основе этих расчетов лежит минимум приближенных положений, то нужно предполагать, что именно это направление в теории жидкости наиболее перспективно.

Л и т е р а т у р а

1. J. E. Lennard-Jones, A. Devonshire. Proc. Roy. Soc., A163, 53 (1937).
2. J. G. Kirkwood. J. Chem. Phys., 18, 380 (1950).
3. Я. И. Френкель. Избранные труды, т. 3. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1959.
4. Н. Н. Боголюбов. Проблемы динамической теории в статистической физике. М., Физматгиз, 1946.
5. J. K. Percus, G. J. Levich. Phys. Rev., 110, 1 (1957).
6. Дж. Уленбек, Дж. Форд. Лекции по статистической механике. М., «Мир», 1961.
7. A. Rahman. Phys. Rev., 136, 405 (1964).
8. А. М. Евсеев, В. Г. Червин. Ж. физ. химии, 40, 623 (1966).
9. Дж. Бернал Усп. химии, 30, 1312 (1961).
10. В. К. Семенченко, М. М. Мартынюк. Сб. «Применение ультразвука к исследованию вещества», вып. 15. М., Учпедгиз, 1961.

МЕТОД ОБРАТНЫХ РАЗЛОЖЕНИЙ В СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ АДсорбЦИИ

Г. А. МАРТЫНОВ, А. Л. МУЛЕР, И. Б. ИВАНОВ

*Институт физической химии АН СССР, Москва;
Софийский университет, Болгария*

В настоящее время в статистической теории адсорбции единственным строгим и общим методом является метод вириальных разложений. Но, к сожалению, этот метод имеет два существенных недостатка.

Во-первых, вириальными разложениями типа $\tau = av + bv^2 + \dots$ (здесь τ — степень заполнения поверхности; v — объемная плотность газа) практически можно пользоваться только в границах применимости закона Генри (т. е. при $av \gg bv^2$), ибо в противном случае нет никакой уверенности, что отброшенные члены дают малый вклад в τ . Соответственно, и эксперимент, который обрабатывается с помощью вириальных рядов, должен быть поставлен так, чтобы неравенство $av \gg bv^2$ выполнялось достаточно хорошо. Очевидно, в этом случае измерение величины константы b сопряжено с очень большими трудностями. Тем самым весьма затруднено и экспериментальное определение такой важной характеристики системы, как энергия взаимодействия адсорбированных молекул друг с другом (поскольку последняя входит только в константу b ; константа Генри a зависит лишь от энергии взаимодействия молекул газа с адсорбентом).

Кроме того, метод вириальных разложений не может быть использован для описания специфической адсорбции ионов из растворов электролитов, так как в этом случае искомые функции неаналитическим образом зависят от параметров раствора [1]. Тем самым очень важный класс систем вообще выпадает из рамок теории.

В настоящем сообщении мы рассмотрим те результаты, которые могут быть получены с помощью метода обратных разложений, являющегося простейшим обобщением вириального метода. По общности и строгости он не уступает последнему, но в отличие от него приводит к рядам типа $v = \sum_k b_k \tau^k$, область сходимости которых значительно шире области сходимости вириальных рядов $\tau = \sum_k a_k v^k$. Поскольку формулы, полученные при

обратных разложениях, справедливы вплоть до средних концентраций, то есть все основания полагать, что использование их при обработке эксперимента позволит достаточно надежно определить величину межмолекулярного потенциала.

Основное уравнение. Для построения теории адсорбции очень удобен метод молекулярных функций распределения, развитый в статистической физике, так как он позволяет не только рассчитать макроскопические параметры системы (адсорбцию, поверхностное натяжение, поверхностную энтропию и т. д.), но и определить молекулярную структуру адсорбированного вещества. Обозначим через $G^{(1)}(r_1)$ унарную функцию распределения, характеризующую вероятность найти частицу I в точке r_1 при произвольном положении остальных $(N - 1)$ частиц адсорбента, а через $G^{(2)}(r_1, r_2)$ — бинарную функцию распределения, определяющую вероят-

ность одновременного нахождения частиц 1 в точке \mathbf{r}_1 и частицы 2 в точке \mathbf{r}_2 при произвольном положении $(N - 2)$ частиц, и т. д. Для простоты будем считать, что адсорбирующийся газ занимает полупространство $z \geq 0$, а адсорбент — полупространство $z < 0$. Если обозначить через v плотность газа вдали от адсорбента (т. е. там, где газ является невозмущенным и где $G^{(1)} = 1$, при $z = \infty$, то произведение $vG^{(1)}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r})$ будет описывать распределение плотности в системе. Следовательно, интеграл

$$N^{(ad)} = \int_V [vG^{(1)}(\mathbf{r}) - v] d^3r = v \int_V [G^{(1)}(\mathbf{r}) - 1] d^3r \quad (1)$$

имеет смысл избытка вещества вблизи поверхности адсорбента, т. е. характеризует величину адсорбции в смысле Гиббса.

Как было показано Боголюбовым [2], функции $G^{(1)}$ и $G^{(2)}$ связаны между собой соотношением *

$$\nabla_1 \theta \ln G^{(1)}(\mathbf{r}_1) + \nabla_1 \Phi^{(a1)}(\mathbf{r}_1) + v \int_V \frac{G^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{G^{(1)}(\mathbf{r}_1)} \nabla_1 \Phi(r_{12}) d^3r_2 = 0, \quad (2)$$

являющимся строгим следствием канонического распределения Гиббса. По существу (2) представляет собой уравнение баланса всех сил, действующих на частицу 1, расположенную в точке $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1$, или, что то же, условие постоянства химического потенциала $\mu(\mathbf{r})$ этой частицы вблизи поверхности адсорбента (так как уравнение (2) можно представить в виде $\nabla \mu(\mathbf{r}) = 0$). Аналогичные уравнения можно написать и для остальных $G^{(S)}$ ($S = 2, 3, \dots$).

Функции распределения $G^{(S)}$ ($S = 1, 2, \dots$), входящие в уравнения Боголюбова, должны удовлетворять ряду требований: условию нормировки, симметрии, ослабления корреляций и т. д. Поэтому целесообразно с самого начала их так преобразовать, чтобы эти условия выполнялись автоматически. Последнее можно достичь (см. [3]), перейдя от функций распределения $G^{(S)}$ ($S = 1, 2, \dots$) к корреляционным функциям $g^{(S)}$ ($S = 1, 2, \dots$) с помощью соотношений

$$\begin{aligned} G^{(1)}(\mathbf{r}_i) &= \gamma^{(1)}(\mathbf{r}_i) g^{(1)}(\mathbf{r}_i), \\ G^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= g^{(1)}(\mathbf{r}_1) G^{(1)}(\mathbf{r}_2) [1 + g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)] \gamma^{(2)}(r_{12}) \end{aligned} \quad (3)$$

и т. д., где

$$\gamma^{(1)}(\mathbf{r}_i) = \exp \left[-\frac{\Phi^{(ad)}(\mathbf{r}_i)}{\theta} \right], \quad \gamma^{(2)}(r_{12}) = \exp \left[-\frac{\Phi(r_{12})}{\theta} \right]. \quad (4)$$

Подставляя эти выражения в уравнения Боголюбова, получим, например, в случае (2)

$$\nabla_1 \ln g^{(1)}(\mathbf{r}_1) = v \int_V \gamma(\mathbf{r}_2) g^{(1)}(\mathbf{r}_2) [1 + g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)] \nabla_1 f(r_{12}) d^3r_2, \quad (5)$$

где $\gamma = \gamma^{(1)}$ и $f = \gamma^{(2)} - 1$. Аналогичные уравнения можно написать для бинарной корреляционной функции $g^{(2)}$, тройной функции $g^{(3)}$ и т. д.

Методы решения. Простейший способ решения бесконечной цепочки уравнений (5) заключается в разложении всех входящих в нее корреля-

* Здесь приняты следующие обозначения: $\theta = kT$ — температура; $\Phi^{(ad)}$ — энергия молекул адсорбата во внешнем поле адсорбента; $\Phi(r_{12})$ — потенциальная энергия взаимодействия частиц 1 и 2; $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$. Интегрирование в (2) ведется по бесконечному полупространству $z \geq 0$.

ционных функций $g^{(S)}$ ($S = 1, 2, \dots$), в вириальные ряды по степеням плотности v . В частности, для унарной функции в первом приближении получим

$$\nabla_1 \ln g_1^{(1)}(\mathbf{r}_1) = 0, \quad g_1^{(1)}(\mathbf{r}_1) = 1, \quad G_1^{(1)}(\mathbf{r}_1) = \gamma(\mathbf{r}_1) = \exp \left[-\frac{\Phi^{(ad)}(\mathbf{r}_1)}{\theta} \right].$$

Подставляя это выражение в (1), приходим к закону Генри $\tau = av$.

Метод вириальных разложений приводит к очень плохо сходящимся рядам, что, впрочем, довольно естественно, так как в основном (первом) приближении он учитывает лишь малую долю информации, содержащейся в уравнении (5)*. Чтобы устранить этот недостаток, разложим в цепочке уравнений Боголюбова в ряд по степеням плотности все корреляционные функции $g^{(S)}$, кроме первой. После этого из второго, третьего и т. д. уравнения цепочки Боголюбова обычным способом можно получить

$$g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{S=2}^{\infty} \frac{v^{S-1}}{(S-1)!} \int_V \frac{\partial K_{S+1}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{S+1})}{\partial f(\mathbf{r}_2)} G^{(1)}(\mathbf{r}_3) \dots \dots G^{(1)}(\mathbf{r}_{S+1}) d^3 r_3 \dots d^3 r_{S+1}, \quad (6)$$

где ядра K_{S+1} известным образом выражаются через сумму различного рода произведений функций Майера $f(r_{ik}) = \gamma^{(2)}(r_{ik}) - 1$ (например, $K_3 = f(r_{12}) f(r_{13}) f(r_{23})$ и т. д.).

Поскольку $g^{(2)} \sim v$, то при достаточно малых плотностях величиной $g^{(2)}$ вообще можно пренебречь по сравнению с единицей, в результате чего (5) в первом приближении сведется к

$$\nabla_1 \ln g_1^{(1)}(\mathbf{r}_1) = v \int_V \gamma(\mathbf{r}_2) g_1^{(1)}(\mathbf{r}_2) \nabla_1 f(r_{12}) d^3 r_2. \quad (7)$$

Найденное из (7) выражение для $g_1^{(1)}$ всегда можно уточнить, вводя в (5) с помощью (6) члены все более высокого порядка по v . При этом, как будет показано ниже, мы приходим для изотермы к обратному ряду типа

$$v = \sum_k b_k \tau^k.$$

В дальнейшем нам удобнее будет исходить не из интегро-дифференциального уравнения (5), а из интегрального уравнения**

$$\ln g^{(1)}(\mathbf{r}_1) - \sum_{S=1}^{\infty} \frac{v^S}{S!} \int_V K_{S+1}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{S+1}) \gamma(\mathbf{r}_2) \dots \gamma(\mathbf{r}_{S+1}) g^{(1)}(\mathbf{r}_2) \dots \times \times g^{(1)}(\mathbf{r}_{S+1}) d^3 r_2 \dots d^3 r_{S+1} = \text{const}, \quad (8)$$

которое получается из (5) после подстановки в него (6) и интегрирования. В (8) константа интегрирования в общем случае равна $\ln(Z/v)$, где Z — абсолютная активность. Если адсорбция идет из очень разреженного газа, то $Z \approx v$ и $\ln(Z/v) \approx 0$. Необходимо подчеркнуть, что уравнение (8) так же, как и (5), является точным эквивалентом канонического распределения Гиббса для системы частиц, находящихся во внешнем поле.

* Мы называем первый член бесконечного ряда основным потому, что практически любым разложением можно пользоваться лишь в области изменения параметров, в которой второй, третий и т. д. члены являются малой поправкой к первому (ибо в противном случае нет уверенности, что бесконечное число отброшенных членов дает пренебрежимый вклад в общую сумму).

** Впервые это уравнение было получено Аринштейном [4, 5] методом производящего функционала при рассмотрении общих вопросов теории кристаллизации.

Локализованная адсорбция. Задаваясь в (8) различным видом потенциала адсорбции $\Phi^{(ad)}$ и парного потенциала $\Phi(r_{12})$ (или, что то же, видом функций γ и f), можно исследовать самые различные модели адсорбентов и адсорбатов. Предположим сначала, что адсорбция газа идет на локализованных центрах, расположенных друг от друга столь далеко, что адсорбированные молекулы не взаимодействуют друг с другом. Если, кроме того, радиус действия адсорбционных сил достаточно мал, то без ошибки можно положить при $z \geq 0$

$$\gamma(\mathbf{r}) = 1 + \sum_{i=1}^{N_{\max}^{(ad)}} \gamma_i^{(ad)} \delta\left(\frac{x-x_i}{a_i}\right) \delta\left(\frac{y-y_i}{b_i}\right) \delta\left(\frac{z}{h_i}\right) \quad (9)$$

и $\gamma = 0$ при $z < 0$ (последнее означает, что полупространство $z < 0$, занимаемое адсорбентом, недоступно для молекул газа). В (9) константы a_i и b_i характеризуют площадь $s_i^{(ad)} = a_i b_i$, занимаемую i -м адсорбционным центром, а h_i и $\gamma_i^{(ad)}$ — ширину и глубину i -й потенциальной ямы. В дальнейшем для простоты будем считать, что все центры одинаковы, т. е. $\gamma_i^{(ad)} = \gamma^{(ad)}$, $h_i = h$, $s_i^{(ad)} = s^{(ad)}$. Подставляя (9) в (1) и учитывая (3), получим при достаточно большом $\gamma^{(ad)}$ *

$$\begin{aligned} N^{(ad)} &= v \int_V \left[\left(1 + \sum_i \gamma_i^{(ad)} \delta\left(\frac{x-x_i}{a}\right) \delta\left(\frac{y-y_i}{b}\right) \delta\left(\frac{z}{h}\right) \right) g(\mathbf{r}) - 1 \right] d^3r \approx \\ &\approx v (hs^{(ad)} \gamma^{(ad)}) \sum_{i=1}^{N_{\max}^{(ad)}} g(x_i, y_i, 0) = av g_0 N_{\max}^{(ad)}, \end{aligned} \quad (10)$$

где $a = hs^{(ad)} \gamma^{(ad)}$ и $g_0 = g(x_i, y_i, 0)$. Вводя в рассмотрение степень заполнения τ , получим

$$\tau = \frac{N^{(ad)}}{N_{\max}^{(ad)}} = av g_0. \quad (11)$$

Отсюда видно, что для определения величины τ достаточно исследовать процесс адсорбции на каком-нибудь одном центре (например, первом). Подставляя в (8) $\gamma = 1 + \gamma^{(ad)} \delta(r/hs^{(ad)})$ и пренебрегая членами, не содержащими $\gamma^{(ad)}$, получим

$$\begin{aligned} \ln g(\mathbf{r}_1) &= \sum_{S=1}^{\infty} \frac{v^S}{S!} \int_V K_{S+1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{S+1}) \left[\gamma^{(ad)} \delta\left(\frac{\mathbf{r}_2}{hs^{(ad)}}\right) \dots \right. \\ &\quad \left. \dots \gamma^{(ad)} \delta\left(\frac{\mathbf{r}_{S+1}}{hs^{(ad)}}\right) \right] [g(\mathbf{r}_2) \dots g(\mathbf{r}_{S+1})] d^3r_2 \dots d^3r_{S+1} \end{aligned}$$

или, используя свойства δ -функций,

$$\begin{aligned} \ln g(\mathbf{r}_1) &= \sum_{S=1}^{\infty} \frac{1}{S!} (vhs^{(ad)} \gamma^{(ad)} g_0)^S K_{S+1}(\mathbf{r}_1, 0, \dots, 0) = \\ &= \sum_{S=1}^{\infty} \frac{K_{S+1}(\mathbf{r}_1, 0, \dots, 0)}{S!} \tau^S, \end{aligned} \quad (12)$$

* В дальнейшем индекс (1) у унарной функции $g^{(1)}$ мы всюду опускаем. Пренебрежение членами, не содержащими $\gamma^{(ad)}$, эквивалентно учету только монослойной адсорбции.

где функции K_{S+1} , представляющие собой сумму различного рода произведений $f(r_{ik})$, известны, так как вид функций Майера также предполагается известным. Задаваясь значением τ , из (12) можно с желаемой степенью точности найти распределение плотности газа $v(\tau) = v g(r)$, $z > 0$, вблизи адсорбционного центра [практически, конечно, это можно сделать только при τ , не очень близких к единице, так как в противном случае необходимо учитывать слишком много членов ряда (12)].

Чтобы найти g_0 , положим в (12) $r_1 = 0$, в результате чего получим

$$av = \tau \exp \left\{ - \sum_{S=1} \frac{K_{S+1}(0, \dots, 0)}{S!} \tau^S \right\}. \quad (13)$$

Используя тот факт, что для любых взаимонепроницаемых частиц $f(0) = -1$, можно показать [6], что $K_{S+1}(0, \dots, 0) = -(s-1)!$ и, следовательно,

$$\sum_{S=1}^{\infty} \frac{K_{S+1}(0, \dots, 0)}{S!} \tau^S = - \sum_{S=1}^{\infty} \frac{\tau^S}{S} = \ln(1 - \tau), \quad (14)$$

что после подстановки в (13) дает

$$\tau = \frac{av}{1 + av}. \quad (15)$$

Это — известная изотерма Ленгмюра, которая может быть получена совершенно строго самыми различными способами.

Нелокализованная адсорбция в бесконечно узкой потенциальной яме. В этом случае энергия молекулы адсорбата не зависит от ее положения в плоскости адсорбции и, следовательно, $\Phi^{(ad)} = \Phi^{(ad)}(z)$, $g = g(z)$. Если радиус действия адсорбционных сил мал, то вид функции $\Phi^{(ad)}(z)$ не влияет существенно на конечные результаты и, следовательно, без большой ошибки можно положить

$$\gamma(z) = 1 + \gamma^{(ad)} \delta\left(\frac{z}{h}\right) \quad (z \geq 0); \quad \gamma(z) = 0 \quad (z < 0), \quad (16)$$

где h — эффективная ширина потенциальной ямы. Полагая по-прежнему, что $\gamma^{(ad)}$ — достаточно большая величина, получим после подстановки (16) в (4):

$$N_1^{(ad)} = v \int_V \left[\left[1 + \gamma^{(ad)} \delta\left(\frac{z}{h}\right) \right] g(z) - 1 \right] 2\pi r dr dz \simeq v h \gamma^{(ad)} g_0 S, \quad (17)$$

где $S = \int_0^\infty 2\pi r dr$ — общая поверхность адсорбента. Очевидно, число частиц, адсорбированных на единице поверхности, равно $n^{(ad)} = N^{(ad)} / S$, а степень заполнения

$$\tau = \frac{\tilde{n}^{(ad)}}{n_{\max}^{(ad)}} = v \left(\frac{\gamma^{(ad)} h}{n_{\max}^{(ad)}} \right) g_0 = a v g_0, \quad (18)$$

где $a = h s_{\max}^{(ab)} \gamma^{(ad)}$, $s_{\max}^{(ad)} = 1/n_{\max}^{(ad)}$. В этом выражении функция $g_0 = g(0)$ определяется уравнением (8), которое после подстановки в него (16) и

пренебрежения членами, не содержащими $\gamma^{(ad)}$, принимает вид

$$\ln g(z) = \sum_{S=1}^{\infty} \frac{(\nu h S_{\max}^{(ad)} \gamma^{(ad)} g_0)^S}{S!} (2\pi)^S \int_0^{\infty} K_{S+1}(z, \rho_2, \dots, \rho_{S+1}) \times \\ \times \rho_2 d\rho_2 \dots \rho_{S+1} d\rho_{S+1} = \sum_{S=1}^{\infty} \frac{A_S(z)}{S!} \tau^S. \quad (19)$$

С помощью (19) можно рассчитать распределение плотности $\nu(z) = \nu g(z)$ ($z > 0$) непосредственно вблизи поверхности адсорбента*. Можно показать, что здесь $\nu(z)$ всегда меньше $\nu(\infty) = \nu$; поэтому $g_0 < 1$, так как молекулы, адсорбированные в плоскости $z = 0$, своими «боками» занимают часть прилежащего пространства, делая его недоступным для других частиц. С помощью основного уравнения (8) можно также исследовать вид $\nu(z)$ на больших расстояниях. Этот анализ показывает, что $\nu(z) \simeq A \exp(-\alpha z) \cos(\omega z)$, причем если между молекулами действуют достаточно большие силы притяжения, то $\omega = 0$, а если преобладают силы отталкивания, то $\omega > 0$.

Полагая в (19) $z = 0$ получим изотерму мономолекулярной адсорбции**

$$av = \tau \exp \left\{ \sum_{S=1}^{\infty} \frac{A_S(0)}{S!} \tau^S \right\}, \quad (20)$$

справедливую при любом характере парного потенциала $\Phi(r_{12})$. В этом выражении в общем виде уже нельзя просуммировать весь ряд в показателе экспоненты. Однако, задаваясь видом парного потенциала взаимодействия $\Phi^{(S)}(r_{12})$, всегда можно вычислить несколько первых коэффициентов $A_S(0)$.

Используя, например, результаты, полученные в [8] для системы твердых шариков, для которых $f(r) = -1$ при $0 \leq r < r_0$ и $f(r) = 0$ при $(r \geq r_0)$, можно представить (20) в виде

$$av = \tau \exp \left\{ \pi\tau + \left(\frac{\pi^2}{2} - \frac{3\sqrt{3}\pi}{\delta} \right) \tau^2 + \dots \right\}. \quad (21)$$

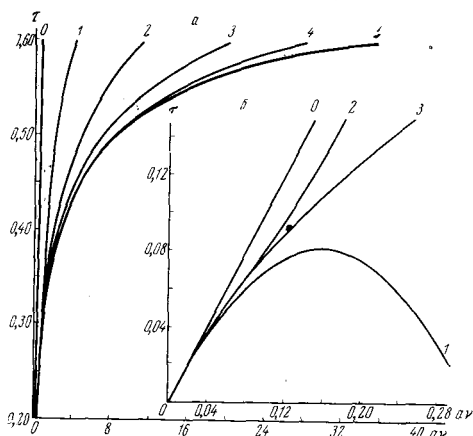
Если между молекулами действуют не только силы отталкивания, как в случае твердых шариков, но и силы притяжения (последнее, конечно, лишь на расстояниях $r > r_0$), то величина константы $A_1(0)$ в (20) становится меньше π , причем при достаточно большом притяжении она даже может изменить свой знак и стать отрицательной. При этом изотерма на начальном участке из выпуклой превратится в вогнутую, на что впервые было указано Берингом и Серпинским [9].

Оставляя в (20) в показателе экспоненты только член с $A_1(0)$, разлагая затем экспоненту в ряд и решая полученное уравнение относительно τ , придем к выражению, которое с точностью до двух первых членов совпадает с обычным вириальным рядом по степеням av ; удерживая два члена [т. е. $A_1(0)$ и $A_2(0)$], получим из (20) значение τ , которое совпадает с вириальным с точностью до трех первых членов, и т. д. В частном случае системы твердых шариков решение (21) относительно τ имеет вид

$$\tau = av \{ 1 - \pi(av) + 1,206 \pi^2 (av)^2 - \dots \}. \quad (22)$$

* Уравнение (19) справедливо лишь при малых значениях z , так как оно учитывает взаимодействие налетающей молекулы только с адсорбированными частицами.

** Изотерма (20) впервые была получена Уилкинсом [7].



Зависимость величины τ от v

а: расчет по формуле (21) с учетом одного (1), двух (2) и т. д. членов ряда в показателе экспоненты. 0 — изотерма Генри

б: расчет по формуле (22) с учетом одного (0), двух (1) и трех (2) членов ряда. 3 — изотерма Уилкинса

На рисунке приведены значения $\tau = \tau(v)$, рассчитанные по формулам (21) и (22) с учетом одного, двух и т. д. членов ряда. Из этого графика видно, что второй член ряда в показателе экспоненты в формуле (21) дает заметный вклад лишь при $\tau \geq 0,25$, третий — при $\tau \geq 0,33$, четвертый — при $\tau \geq 0,40$, пятый — при $\tau \geq 0,50$ и т. д. В то же время в случае вириального разложения (22) двучленным отрезком ряда можно пользоваться только при $\tau \leq 0,02$, трехчленным — при $\tau \leq 0,06$ и т. д. Таким образом, метод обратных разложений позволяет продвинуться приблизительно на порядок в область больших степеней заполнения по сравнению с обычным вириальным рядом. Заметим также, что изотерма Ленгмюра совершенно неприменима для описания нелокализованной адсорбции. Действительно, при av из нее следует, что $\tau = 0,8$, тогда как (22) дает $\tau = 0,43$, т. е. значение, почти в 2 раза меньшее.

Нелокализованная адсорбция в потенциальной яме конечной ширины [10]. По-прежнему будем считать, что $\Phi^{\text{ad}} = \Phi^{\text{ad}}(z)$, $g = g(z)$, но в отличие от (16) аппроксимируем $\gamma(z)$ ступенчатой функцией

$$\gamma(z) = \begin{cases} 0, & -\infty \leq z < 0, \\ \gamma^{\text{ad}}, & 0 \leq z \leq h^*, \\ 1, & h^* \leq z \leq +\infty. \end{cases} \quad (23)$$

Подставляя это выражение в (1) и опуская члены, не содержащие γ^{ad} , получим

$$\tau = \tau_0 \frac{N^{\text{ad}}}{S} \simeq v \gamma^{\text{ad}} r_0^2 \int_0^{h^*} g(z) dz = \frac{\Gamma}{\pi} \int_0^h g(t) dt, \quad (24)$$

где $S = 1/n_{\text{max}}^{\text{ad}} = r_0^2$, $\Gamma = \rho \gamma^{\text{ad}}$, $\rho = \pi r_0^2 v$, $t = z/r_0$, $h = h^*/r_0$. Считая для простоты молекулы адсорбата шариками диаметром r_0 , запишем в том же приближении уравнение (7)

$$S'(t) = 2\Gamma \int_0^h (\xi - t) e^{-S(\xi)} d\xi \quad (0 \leq t \leq 1), \quad (25_1)$$

$$S'(t) = 2\Gamma \int_{t-1}^h (\xi - t) e^{-S(\xi)} d\xi \quad (1 \leq t \leq (1+h)), \quad (25_2)$$

$$S'(t) = S(t) = 0 \quad ((1+h) \leq t \leq \infty), \quad (25_3)$$

где $S(t) = -\ln g(t)$. Полагая

$$\alpha = \Gamma \int_0^h e^{-S(\xi)} d\xi, \quad \beta = \Gamma \int_0^h \xi e^{-S(\xi)} d\xi, \quad \delta = \Gamma \int_0^h \xi^2 e^{-S(\xi)} d\xi, \quad (26)$$

представим (25₁) в виде $S'(t) = 2(\beta - \alpha t)$ или

$$S(1) - S(t) = \int_t^1 S'(\xi) d\xi = \alpha t^2 - 2\beta t - (\alpha - 2\beta) \quad (0 \leq t \leq 1). \quad (27)$$

Постоянная интегрирования $S(1)$ может быть найдена из (25₂). Учитывая, что $S(1+h) = 0$, получим после интегрирования по частям

$$\int_1^{1+h} S'(t) dt = -S(1) = \int_1^{1+h} dt \cdot 2\Gamma \int_{t-1}^h (\xi - t) e^{-S(\xi)} d\xi = \delta - 2\beta, \quad (28)$$

что после подстановки в (27) дает

$$S(t) = -\alpha t^2 + 2\beta t + \alpha - \delta \quad (0 \leq t \leq 1). \quad (29)$$

Входящие сюда константы α , β и δ могут быть найдены из системы трех трансцендентных уравнений, получающихся после подстановки (29) в

(26). В частности, интегрируя по частям уравнение для $\beta = \Gamma \int_0^h \xi e^{-S(\xi)} d\xi$, преобразуем его к виду $\beta = \Gamma/2\alpha \{\exp[\alpha h^2 - 2\beta h] - 1\} + \beta$, откуда сразу получаем, что $\alpha h = 2\beta$ и

$$S(t) = -\alpha t(t-h) + \alpha - \delta \quad (0 \leq t \leq 1). \quad (30)$$

В свою очередь, подставляя (30) в выражение для α и δ и интегрируя по частям, найдем

$$\alpha = 2\Gamma \exp[\delta - \alpha - \alpha\lambda^2] \int_0^\lambda \exp(\alpha\xi^2) d\xi, \quad (31)$$

$$\delta = \alpha\lambda^2 + 1/2 \left\{ \frac{\lambda \exp(\alpha\lambda^2)}{\int_0^\lambda \exp(\alpha\xi^2) d\xi} - 1 \right\}, \quad (32)$$

где $\lambda = 1/2 h$. Из (31) следует, что

$$\Gamma = \frac{\alpha \exp[\alpha - \delta + \alpha\lambda^2]}{\lambda \int_0^\lambda \exp(\alpha\xi^2) d\xi}, \quad (33)$$

а из (32) —

$$\alpha - \delta + \alpha\lambda^2 = \alpha + 1/2 \left[1 - \frac{\lambda \exp(\alpha\lambda^2)}{\int_0^\lambda \exp(\alpha\xi^2) d\xi} \right], \quad (34)$$

что после подстановки в (33) дает

$$2\lambda\Gamma = \frac{\alpha\lambda}{\int_0^\lambda \exp(\alpha\xi^2) d\xi} \exp \left\{ \alpha + 1/2 \left[1 - \frac{\lambda \exp(\alpha\lambda^2)}{\int_0^\lambda \exp(\alpha\xi^2) d\xi} \right] \right\}. \quad (35)$$

Отсюда, задаваясь значениями λ и Γ , можно определить α , а затем и β , δ . Подставляя эти константы в (25₂) и (28), найдем $S(t)$ и тем самым распределение плотности $v(r)$. Заметим теперь, что, согласно (24) и (26), $\alpha = \tau/\lambda$. Поэтому формулу (35) можно также записать в виде

$$av = \tau M(\tau) \exp \{ \pi \tau + \frac{1}{2} [1 - M(\tau) e^{\pi \tau^2}] \}, \quad (36)$$

где $a = v^{(S)} \gamma^{(ad)}$, $v^{(S)} = h^* r_0^2$ и $M(\tau) = \lambda \int_0^\lambda \exp(\pi \xi^2) d\xi$. Это выражение, являющееся точным решением уравнений (25), имеет смысл изотермы, записанной в виде $av = f(\tau)$. При $\lambda = \frac{1}{2} h \rightarrow 0$ величина $M(\tau) \rightarrow 1$ и мы снова приходим к изотерме (21) (конечно, с той точностью, с которой справедливо уравнение (7), т. е. до членов порядка τ^2 в показателе экспоненты). Так как при учете только A_1 изотермой (21) можно пользоваться лишь при $\tau \leq 0,25$, то и (36) справедлива только в этом же интервале заполнения. Легко подсчитать, что при $\tau = 0,25$ и $h^* = \frac{1}{2} r_0$ различие между величинами av , рассчитанное по (36) и по (21), составляет всего $\sim 3\%$; при $\tau < 0,25$ и $h^* = \frac{1}{2} r_0$ оно будет еще меньше. Поэтому ширина потенциальной ямы не влияет сколько-нибудь существенно на вид изотермы (по крайней мере — в случае системы твердых шариков).

Нелокализованная адсорбция из растворов электролитов. До сих пор мы всегда предполагали, что адсорбирующиеся частицы взаимодействуют друг с другом с помощью короткодействующего потенциала $\Phi(r)$, удовлетворяющего требованию $\lim_{r \rightarrow \infty} r^3 \Phi(r) = 0$. В случае адсорбции ионов из растворов электролитов это условие не выполняется, так как $\Phi(r) \sim 1/r$. Поэтому при построении теории адсорбции заряженных частиц уже нельзя исходить из уравнения (8), коэффициенты которого расходятся; уравнение же первого приближения (7) по-прежнему остается справедливым. Решая последнее, можно получить изотерму, аналогичную (21) [11], позволяющую объяснить большое число экспериментальных фактов. Но так как этот вопрос выходит за рамки настоящей статьи, то мы на нем более подробно останавливаться не будем.

Л и т е р а т у р а

1. Г. А. Мартынов. Ж. эксп. и теор. физ., 54, 159 (1968).
2. Н. Н. Боголюбов. Проблемы динамической теории в статистической физике. М.—Л., Гостехиздат, 1946.
3. Г. А. Мартынов. Электрохимия, 1, 332 (1965).
4. Э. А. Ариштейн. Докл. АН СССР, 112, 615 (1957); 114, 1189 (1957).
5. Э. А. Ариштейн. Сб. научных трудов Томского инж.-строит. ин-та, 3, 49 (1958).
6. Г. А. Мартынов, И. Б. Иванов. Годичник на Софийский университет, кн. «Химия», 61, 232 (1966/67).
7. F. Wilkins. Proc. Roy. Soc., A164, 496 (1938).
8. F. Ree, W. Hoover. J. Chem. Phys., 40, 939 (1964).
9. Б. П. Беринг, В. В. Серпинский. Проблемы кинетики и катализа, 7, 383 (1949).
10. Г. А. Мартынов, А. Л. Мулер. Докл. АН СССР, 170, 1296 (1966).
11. Г. А. Мартынов, А. Л. Мулер. Сб. «Исследования в области поверхностных сил», № 3. М., «Наука», 1967, стр. 237.

ДИСКУССИЯ

А. Г. Г р и в ц о в (Институт прикладной математики АН СССР, Москва). Необходимо сделать некоторые добавления к статье А. М. Евсеева (стр. 327).

Во-первых, классическая статистическая механика жидкостей не занимается потенциалами межмолекулярных взаимодействий. Она берет их готовыми, безразлично откуда.

Во-вторых, существует некая иерархия методов в классической статистической теории жидкостей, поскольку все приближенные теории (вириальные разложения, ячеичные и т. п.) эквивалентны тому или иному способу замыкания цепочки уравнений Боголюбова. Все известные приближения такого рода плохи тем, что их качество заранее никогда не известно, и, по-видимому, не может быть проверено «внутренним» образом. Напомним, что речь идет о жидкостях. Это приводит к необходимости коррекции их экспериментом. Таким образом, фактически они являются полуэмпирическими. Это усугубляет положение, при котором используемые обычно статистической механикой потенциалы межмолекулярных взаимодействий содержат экспериментальные константы, причем сведения о последних обычно получают, обрабатывая данные эксперимента с помощью какого-либо упомянутого выше приближенного метода.

В-третьих, возможно, что наивысшим достижением являются численные методы («Монте-Карло», прямое решение системы гамильтоновых уравнений для многих частиц). Они не требуют введения никаких обычных для классической статистической теории жидкостей приближений и оказываются эффективными при любых плотностях. Более того, с их помощью можно оценивать качество упоминавшихся выше приближений и, по-видимому, выбирать наилучшие (для некоторых стандартных ситуаций) способы замыкания цепочек уравнений Боголюбова. Эта программа пока не осуществлена.

Второй из упомянутых численных методов кажется нам наиболее интересным, так как позволяет не пользоваться эргодической гипотезой и позволяет, по крайней мере в принципе, одновременно получать как динамические (кинетические), так и термостатические величины.

При использовании этого метода встречаются новые, только ему свойственные трудности, большая часть которых связана с тем, что невозможно провести интегрирование системы уравнений движения для заведомо макроскопической системы взаимодействующих частиц. Нами вместе с Э. Э. Шнолем были проведены некоторые исследования методического характера, необходимые на данном этапе. Они показали, что сформулированные ниже гипотезы, которые используются в этом методе, по-видимому, правдоподобны. Вот эти гипотезы.

1. Симметричные функции координат и импульсов (например, кинетическая энергия) при большом числе частиц N почти постоянны на мно-

гообразии $H=E$ (H -гамильтониан, E — энергия), так что для нахождения среднего по этому многообразию, т. е. микроканонического среднего, достаточно усреднить по небольшой его части.

2. При доступных численному анализу числах частиц термодинамические величины (например, кинетическая энергия и т. п.) отнюдь не являются «почти постоянными». Однако средние по сравнительно малому промежутку времени (10^{-12} — 10^{-11} сек для жидкого аргона), как оказалось, слабо зависят от начальных данных, т. е. их можно считать близкими к среднему по поверхности.

3. Предполагается, что вычисленные при небольшом N средние значения симметричных функций близки к асимптотике ($N \rightarrow \infty$). Это предположение должно проверяться при проведении «численного эксперимента», причем метод допускает проверку «внутренним» образом — сравнением средних, полученных при расчетах с различными N (при сохранении средней по всему объему плотности частиц и энергии).

4. Предполагается, что установление большинства или хотя бы некоторых средних значений происходит настолько быстро, что возможная «сильная неустойчивость» уравнений движения не проявляется заметным образом. Эта же сильная неустойчивость заставляет не придавать слишком большого значения вычисляемым «точным» фазовым траекториям частиц.

Таким образом очевидно, что необычные для классической статистической механики трудности состоят не только в том, чтобы правильно интегрировать уравнения движения (контролем здесь может служить, например, сохранение интегралов движения, когда они имеются), но также и в необходимости всякий раз доказывать (показывать), что данная вычисленная средняя величина имеет термодинамический смысл, т. е., в частности, не зависит от формы «ящика» периодических граничных условий, вариации начальных данных и числа частиц при сохранении средних по всему объему параметров счета и т. п. Все это лишь удлинняет время проведения численного эксперимента, отнюдь не делая его невозможным или более трудным, чем привычные задачи статистической механики жидкостей.

Подчеркнем, что численный метод почти всегда допускает контроль внутренним образом и в этом смысле является, возможно, единственной «чистой» теорией жидкого состояния (речь идет о классических жидкостях), которой можно пользоваться уже сейчас.

А. И. Русанов (Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова). В области больших степеней заполнения и в особенности в области полимолекулярной адсорбции в адсорбционных пленках возникают плотные структуры, к описанию которых неприменимы методы, основанные на разложениях по степеням плотности, в частности метод вириальных разложений. Естествен поэтому интерес, проявляемый специалистами в области поверхностных явлений, к развитию теории жидкого состояния, которая использует принципиально иные методы для описания жидкостей и реальных газов.

Исследование молекулярных корреляций имеет исключительное значение для построения общей теории поверхностных слоев и адсорбционных пленок. Отметим, например, что молекулярные корреляции необходимо учитывать при оценке толщины или объема адсорбционных пленок. Нередко приходится встречаться с утверждением о том, что толщина адсорбционных пленок определяется радиусом действия поверхностных сил адсорбента. Но для оценки толщины плотных пленок учет адсорбционного потенциала составляет лишь одну сторону. Другую, не менее важную,

сторону составляет учет молекулярных корреляций адсорбата. При значительном радиусе молекулярных корреляций существуют адсорбционные пленки, толщина которых, несомненно, превышает радиус действия поверхностных сил адсорбента. Только одновременное рассмотрение адсорбционного потенциала и молекулярных корреляций адсорбата дает правильное представление о состоянии адсорбционной пленки. Это полезно также иметь в виду при формулировке новых понятий, связанных с толщиной или объемом адсорбционной пленки, в частности понятия микропоры.

В сообщении Ф. М. Куни (см. ниже) изложены результаты исследований, представляющие собой существенное развитие в строгой статистической теории жидкого состояния. До сих пор условия ослабления корреляций Боголюбова формулировались лишь в качественной форме, без указания конкретного вида зависимости коррелятивных функций от расстояния между молекулами. Ф. М. Куни установил явный вид этого общего условия ослабления корреляций для классических равновесных жидкостей и газов в форме асимптотического соотношения, в котором рассчитаны и поправочные члены. Полученный результат может быть использован при решении многих задач для больших расстояний.

Ф. М. Куни (Научно-исследовательский институт физики Ленинградского государственного университета им. А. А. Жданова). Необходимость широкого использования для описания адсорбции методов современной теории жидкостей позволяет мне сделать несколько замечаний.

С теоретической точки зрения жидкость* представляет собой систему сильно взаимодействующих частиц. Взаимодействие частиц в такой системе не является малым параметром, которым можно пренебречь. Взаимодействие частиц объясняет те специфические черты, которые присущи данным системам. Не является малым параметром и плотность частиц. Фактически это означает, что в сферу действия межмолекулярных сил попадает сразу много частиц. Поэтому разложения по плотности и, в частности, вириальные разложения сходятся плохо.

Отсутствие подходящего малого параметра в жидкостях роднит их с другими системами сильно взаимодействующих частиц, такими, как электроны в металле, ядерная материя, квантовая жидкость. Стоящие перед теорией трудности имеют во всех этих случаях много общего. Не случайно поэтому, что и методы, применяемые в теории жидкостей, оказываются общими с методами, применяемыми вообще в системах сильно взаимодействующих частиц.

Мне хотелось бы подчеркнуть фундаментальный характер диаграммно-метода, упомянутого в докладе А. М. Евсеева, при выводе уравнения для бинарной функции распределения в гиперцепном приближении. В настоящее время диаграммные разложения получены фактически почти для всех представляющих интерес как статистических, так и термодинамических величин. При этом для каждой из таких величин получены самые различные диаграммные разложения в зависимости от того, какие структурные части сопоставляются с вершинами и виртуальными линиями диаграмм. Главная тенденция, которая здесь имеется, заключается в сведении более сложных диаграмм к более простым диаграммам с помощью введения некоторых блоков в качестве структурных частей диаграмм (идея «крупноблочного строительства»). Значение диаграммных разложений состоит в том, что они позволяют представить в наглядной форме любую неизвестную величину. С их помощью можно поэтому понять и

* Хотя мы и говорим только о жидкости, но понимаем под этим также и реальный газ.

оценить сделанное приближение, указав, какие из диаграмм в данном приближении учитываются и какие не учитываются. Другое значение диаграммных разложений состоит в том, что они представляют собой фактический вычислительный аппарат. Можно сказать, что задача любого вычисления сводится к тому, чтобы выделить и просуммировать главные диаграммы.

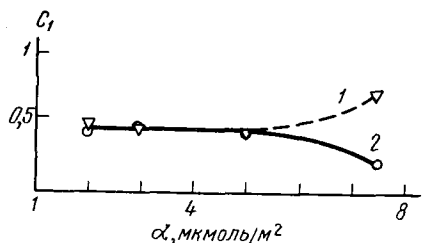
Следует отметить и функциональные методы теории жидкостей. Особенно важную роль они играют при описании микроскопически неоднородных жидкостей, т. е. жидкостей, свойства которых заметно меняются уже на расстояниях порядка молекулярных размеров. Именно с такими жидкостями и приходится иметь дело в адсорбции. Для описания состояния таких жидкостей помимо, скажем, температуры и химического потенциала недостаточно задать еще один параметр (объем системы), а нужно задать целую функцию — например, внешнее потенциальное поле или локальную плотность. Вот почему в задачах по адсорбции жидкостей функциональный подход является даже в некоторой степени неизбежным. Значение этого метода состоит в том, что с его помощью можно представлять различные общие соотношения теории жидкостей в виде простых формул, которые, в частности, могут быть использованы и для формулировки приближенных уравнений.

Трудности, с которыми сталкивается современная теория жидкостей, очень велики, но иногда эти трудности преувеличиваются. Нам кажется, что эти трудности в какой-то степени могут быть обойдены уже сейчас, если иметь в виду физически разумные задачи установления связи между различными наблюдаемыми величинами.

В настоящее время еще нельзя сказать, пойдет ли дальнейшее развитие теории жидкого состояния по линии поиска малого параметра, каким, например, могла бы быть сжимаемость, или по другой линии. Вероятнее всего, что и дальнейшее развитие теории жидкостей будет тесно связано с развитием общей теории систем сильно взаимодействующих частиц, а именно с использованием такого фундаментального понятия, как квазичастица, представляющая собой некое коллективное образование. Задача теории при этом будет состоять в том, чтобы выразить все имеющиеся опытные данные через такие фундаментальные величины, как масса квазичастиц и эффективная энергия их взаимодействия.

А. В. Киселев (Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет; Институт физической химии АН СССР, Москва). В работе [1] последней Фарадеевской дискуссии по структуре и свойствам жидкостей с помощью потенциала Леннард-Джонса и соответствующей вириальной функции расширенным методом Монте-Карло вычислены на ЭВМ термодинамические свойства жидкого аргона в широком интервале v и T , оказавшиеся в хорошем согласии с экспериментальными величинами. Большой интерес представляют также рентгеновские и спектроскопические исследования жидкостей с направленными взаимодействиями, в частности, воды и спиртов [2].

Г. А. Мартынов, А. Л. Мулер и И. Б. Иванов использовали интересный вариант молекулярно-статистического метода. Следует осуществить расчеты для конкретных адсорбционных систем, используя не только модель твердых сфер, но и различные потенциальные функции взаимодействия молекул с адсорбентом и друг с другом. Без этого результаты будут в значительной степени ограничиваться уже известными из литературы зависимостями между адсорбцией и концентрацией в объеме газа. Так, например, выведенное авторами статьи (стр. 343) основное уравнение (20) для изотермы адсорбции получено статистическим путем Уилкинсом



Зависимость величины C_1 от значения α , до которого производилась обработка изотермы при $i = 3$ (1) и $i = 4$ (2)

[3] в 1938 г. Аналогичное вытекающему из него для твердых сфер уравнению (21) выражение получено и сопоставлено с расчетами на ЭВМ в работах [4]. Вопрос о влиянии взаимодействия адсорбат—адсорбат на характер искривления изотермы рассмотрен впервые не Б. П. Берингом и В. В. Серпинским, как указывается в статье, а еще в известной книге Фаулера и Гуттенгейма.

В молекулярной статистике адсорбции следовало бы придерживаться модели «реальный газ в поле адсорбента» и поэтому предпочесть степени заполнения поверхности величину гиббсовской адсорбции Γ , как это сделано Пошкусом [5] [см. уравнение (4) на стр. 11].

В связи с использованием вириальных разложений следует обратить внимание на то, что для сопоставления с молекулярной теорией адсорбции существенна правильная оценка экспериментальных величин. Константы Генри и величины теплоты адсорбции Q_1 при малых заполнениях поверхности графитированной термической сажи могут быть непосредственно определены из газо-хроматографических измерений при малых пробах и достаточно высоких температурах. Определение же этих констант и других вириальных коэффициентов из изотерм адсорбции, измеренных статистическими методами, вызывает определенные трудности. Для обработки экспериментальных данных на однородных или почти однородных поверхностях при достаточно высоких температурах в этом случае можно применить вириальное разложение

$$\alpha = \sum_{i=1}^i K_i' p^i \quad (1, a)$$

или

$$p = \sum_{i=1}^i K_i \alpha^i, \quad (1, b)$$

где α — поверхностная концентрация адсорбата; p — его давление в газе; K_i' , K_i — вириальные коэффициенты, причем константа Генри K_1 зависит только от взаимодействий адсорбат—адсорбент, тогда как K_2, K_3, \dots зависят еще и от взаимодействий адсорбат—адсорбат. Уравнение (1, б) для малых α вытекает из экспоненциального уравнения Уилкинса $p = \alpha \exp \sum_{i=1}^i C_i \alpha^{i-1}$, причем $K_1 = \exp C_1$, $K_2 = K_1 C_2$. Эти экспоненциальные ряды обычно быстро сходятся. Соответственно теплота адсорбции $Q = \sum_{i=1}^i Q_i \alpha^{i-1}$.

Таким образом, для сопоставления с теоретическим расчетом из опытных данных надо найти значения C_1, C_2 и Q_1, Q_2 , которые практически не зависят бы от числа членов i и от значения α , до которого обрабатывается изотерма. Например, из рисунка видно, что для адсорбции этана на графитированной термической саже при -100°C [6] не зависящее от i и от α значение C_1 можно получить с достаточной точностью.

Л и т е р а т у р а

1. I. R. McDonald, K. Singer. Discuss. Faraday Soc., 43, 40 (1967).
2. A. H. Narten, M. D. Danford, H. A. Lery. Discuss. Faraday Soc., 43, 97 (1967); E. U. Frank, K. Roth. Там же, стр. 108; W. A. P. Luck. Там же, стр. 115.
3. F. J. Wilkins. Proc. Roy. Soc., A164, 496 (1938).
4. F. H. Ree, W. G. Hoover. J. Chem. Phys., 40, 359 (1964); B. J. Alder, T. E. Wainwright. Phys. Rev., 127, 359 (1962).
5. Д. П. Пошкус. Ж. физ. химии, 39, 2962 (1965).
6. А. Г. Безус, В. П. Древинг, А. В. Киселев. Ж. физ. химии, 38, 59 (1964); 41, 2937 (1967).

А. Г. Гривцов (Институт прикладной математики, Москва). Я приведу некоторые результаты численного изучения (с помощью цифровой ЭВМ) теплового движения молекул классической жидкости или газа (с симметричным потенциалом взаимодействия) в тонких двумерных лентах с отражающими границами. Изученная система является достаточно хорошей моделью тонких слоев, ограниченных однородными параллельными стенками, или тонких капилляров при условии, что глубина потенциальной ямы взаимодействия «молекула жидкости — материал стенки» много меньше глубины ямы межмолекулярного взаимодействия в самой жидкости. Кроме того, представляют непосредственный интерес и сами двумерные «ленты» из жидкости или газа, так как подобная ситуация реализуется в таких биологически важных объектах, как пластыды — хлоропласты или митохондрии, относительно растворов присутствующих в них глобулярных белков.

В работе использовался численный метод, состоящий в том, что решалась система уравнений движения классической механики для N (равного 50 или 100) одинаковых частиц, расположенных на плоскости

$$\frac{d^2 \bar{x}^{(k)}}{dt^2} = \frac{1}{m} \bar{F}^{(k)}(x) \quad (k = 1, 2, \dots, N), \quad (1)$$

где $\bar{F}^{(k)}(x) = -\partial u / \partial \bar{x}^{(k)}$, т. е. $F_i^{(k)}(x) = -\partial u / \partial x_i^{(k)}$ ($i = 1, 2$);

$$U(x) = \sum_{k < l} U(|\bar{x}^{(k)} - \bar{x}^{(l)}|) + U_{\text{отр.}}$$

Функция $U(r)$ задается формулой

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (2)$$

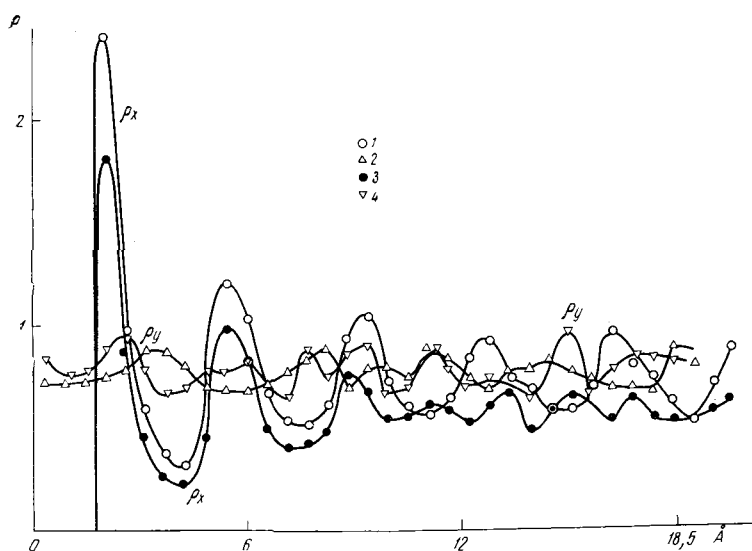
Параметры ϵ , σ , m были взяты для аргона такие же, как в цитируемой работе *.

Частицы заключены в прямоугольный ящик, одна пара параллельных сторон которого представляла собой отражающие границы, т. е. потенциал взаимодействия граница — молекула жидкости

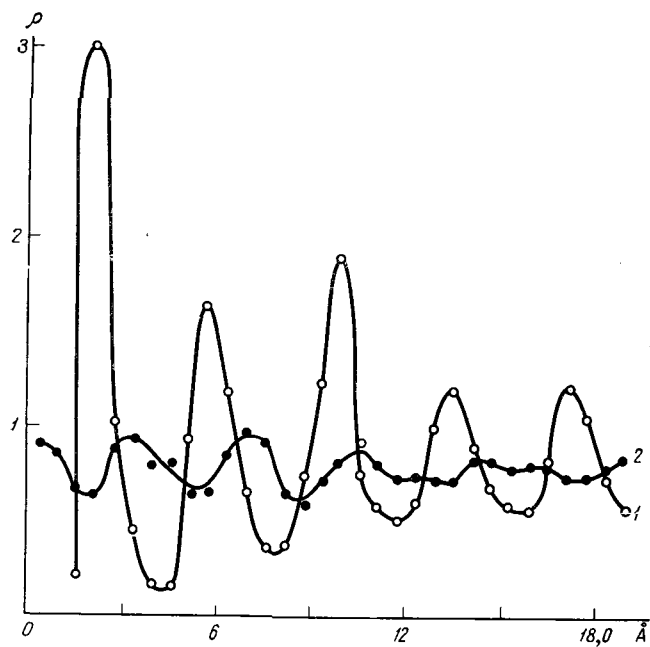
$$U_{\text{отр.}} = \begin{cases} \infty & (x \leq 1/2 \sigma), \\ 0 & (x > 1/2 \sigma), \end{cases}$$

где x — расстояние молекулы от стенки; на другую пару были наложены периодические граничные условия. При вычислениях учитывалось взаимодействие молекул не только в основной ячейке, но с близкими молекулами из соседних ячеек, т. е. фактически вместо (2) использовался

* A. Rahman. Phys. Rev., A136, 405 (1964).



Р и с. 1. Распределение плотности в ячейке $0 \leq x \leq 40,4 \text{ \AA}$, $0 \leq y \leq 18,5 \text{ \AA}$
 1, 3 — ρ_x ; 2, 4 — ρ_y . 1, 2 — при $T = 144^\circ \text{ K}$ и времени эволюции систем $t = 26 \cdot 10^{-12} \text{ сек}$; 3, 4 — при $T = 73^\circ \text{ K}$ и $t = 19 \cdot 10^{-12} \text{ сек}$



Р и с. 2. Распределение плотности в ячейке $0 \leq x \leq 37 \text{ \AA}$, $0 \leq y \leq 18,5 \text{ \AA}$
 1 — ρ_x ; 2 — ρ_y ; $T = 114^\circ \text{ K}$ и $t = 44 \cdot 10^{-12} \text{ сек}$

$$U(r) = \begin{cases} U(r) - U(R) & (r \leq R), \\ 0 & (r > R). \end{cases}$$

В качестве R выбиралась величина несколько меньшая половины меньшей стороны основной ячейки. Предварительные расчеты показали, что достаточную точность дает следующая итерационная процедура для решения системы:

$$\left. \begin{aligned} \text{а) } \bar{x}^{(1)}(t + \tau) &= \bar{x}(t - \tau) + 2\tau \bar{v}(t), \\ \text{б) испытание на отражение,} \\ \text{в) } \bar{F}^{(1)}(t + \tau) &= \bar{F}[\bar{x}^{(1)}(t + \tau)], \\ \text{г) } \bar{v}^{(1)}(t + \tau) &= \bar{v}(t) + 1/2 \tau [\bar{F}^{(1)}(t + \tau) + \bar{F}(t)], \\ \text{д) } \bar{x}^{(2)}(t + \tau) &= \bar{x}(t) + 1/2 \tau [\bar{v}^{(1)}(t + \tau) + \bar{v}(t)]. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

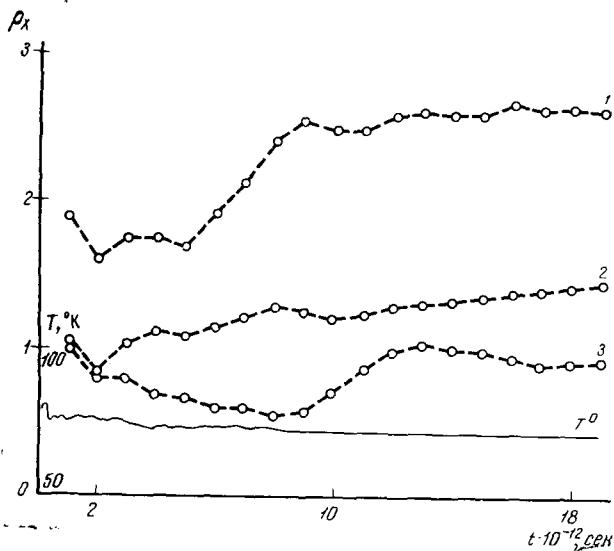
Значения координат $\bar{x}^{(2)}$ и $\bar{v}^{(1)}$ — окончательные. В качестве контроля точности вычислений было выбрано постоянство полной энергии

$$E = \frac{m}{2} \sum |\bar{v}^{(k)}|^2 + \sum U(|\bar{x}^{(n)} - \bar{x}^{(i)}|).$$

Оказалось при этом, что при выбранных параметрах потенциала Леннарда-Джонса шаг τ в итерационной схеме (3) не должен превышать $2 \cdot 10^{-15}$ сек.

В качестве начальных данных использовались результаты длинных расчетов для ячейки со всеми периодическими границами, т. е. «равновесные» данные. Критерием равновесия служило постоянство средней по времени кинетической энергии, приходящейся на одну степень свободы. Специально проведенное предварительное исследование показало, что для различных начальных данных (при постоянстве полной энергии, числа частиц и размеров основной ячейки) установившиеся средние указанной выше величины совпадают, что позволяет сопоставить ее с термодинамической температурой. Результаты проведенных экспериментов приведены на рис. 1—4.

На рис. 1 и 2 показано распределение величин ρ_x и ρ_y , пропорциональных средней по времени плотности (стороны ячейки разбиты на n_x и n_y одинаковых интервалов, ρ_i есть среднее по времени число частиц, оказавшихся в интервале i), по направлениям, соответственно перпендикулярному и параллельному отражающим границам. Число частиц в ячейке во всех этих случаях равно 50. Отчетливо видна слоистая структура, устойчиво существующая при различных температурах и средних по всей площади ячейки плотностях молекул. Величина пиков плотности убывает при удалении от отражающих границ. Из рис. 3 видно, что небольшие колебания ρ_y носят случайный характер. При увеличении длительности счета их амплитуда уменьшается и $\rho_y \rightarrow \text{const}$. При расстояниях между отражающими границами порядка 20σ сравнение ρ_x вдали от стенок и ρ_y показало, что слоистость на таких расстояниях исчезает (для достаточно высоких температур). Это говорит о том, что уже нескольких сотен частиц в основной ячейке может оказаться достаточным для определения таких величин, как полное и избыточное число адсорбированных молекул и толщина адсорбционного слоя. На рис. 4 приведен ход изменения ρ_x в точках соответственно первого, второго и третьего максимумов со временем. Видно, что первым формируется ближайший к отражающей стенке слой и величина плотности в нем устанавливается одновременно с температурой.



адсорбционной пленки на больших расстояниях от поверхности адсорбента. Эти формулы получены при помощи функциональных разложений, связывающих друг с другом функции распределения жидкости или газа в однородном состоянии и в поле адсорбента. Существенным является также использование условия ослабления молекулярных корреляций Боголюбова на больших расстояниях в однородной жидкости.

Для нахождения указанных формул необходимо знать явный вид потенциала взаимодействия молекул лишь на больших расстояниях. Мы рассмотрим два основных случая: случай, когда между молекулами на больших расстояниях действуют силы Ван-дер-Ваальса или силы Казимира-Польдера, учитывающие эффект запаздывания электромагнитного взаимодействия, и случай, когда между молекулами на больших расстояниях действуют диполь-дипольные силы.

1. В первом случае межмолекулярный потенциал адсорбата $\Phi(r)$ и потенциал взаимодействия молекул адсорбата с молекулами адсорбента $\Phi^1(r)$ для больших расстояний можно представить в виде

$$\left. \begin{aligned} \Phi(r) &= -Ar^{-6} - Br^{-7} \\ \Phi^1(r) &= -A'r^{-6} - B'r^{-7} \end{aligned} \right\}, \quad (1)$$

где r — расстояние между молекулами; A и A' — постоянные вандерваальсового взаимодействия; B и B' — постоянные Казимира-Польдера (здесь и в дальнейшем при рассмотрении сил Ван-дер-Ваальса $B=0$ и $B'=0$, при рассмотрении сил Казимира-Польдера $A=0$ и $A'=0$).

При помощи формул (1) находим внешнее поле адсорбента $U(h)$ и вспомогательное внешнее поле $U_0(h)$, в котором адсорбируемая жидкость (или газ) становится при отсутствии адсорбента строго однородной по плотности. Для больших расстояний h от поверхности адсорбента получаем

$$U(h) = -\frac{1}{6}\pi A'\rho_0'h^{-3} - \frac{1}{10}\pi B'\rho_0'h^{-4} - \frac{1}{2}\pi A'\Gamma'h^{-4} + O(h^{-5}), \quad (2)$$

$$U_0(h) = -\frac{1}{6}\pi A\rho_0h^{-3} - \frac{1}{10}\pi B\rho_0h^{-4} + O(h^{-5}), \quad (3)$$

где ρ_0 и ρ_0' — число молекул в единице объема в однородных частях фазы, из которой происходит адсорбция, и соответственно адсорбента; Γ' — сгущение молекул в поверхностном слое адсорбента; символ $O(h^{-n})$ обозначает величину, убывающую не медленнее, чем h^{-n} при $h \rightarrow \infty$. Отметим, что в третьем слагаемом правой части (2) отражено изменение структуры поверхностного слоя адсорбента: взаимовлияние адсорбента и адсорбата на состояние друг друга строго учитывается в излагаемой теории. Формулы (2) и (3) можно применить к функциональному разложению [1]

$$\begin{aligned} g^{(n)}(1, \dots, n, [U]) &= \exp \left[-\beta \sum_{i=1}^n \Delta U(i) \right] \{ g^{(n)}(1, \dots, n, [U_0]) + \\ &+ \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m!} \int_V \dots \int_V g^{(m+n)}(1, \dots, n+m, [U_0]) \} \prod_{i=n+1}^{n+m} [e^{-\beta \Delta U(i)} - 1] di, \end{aligned} \quad (4)$$

где $g^{(i)}(1, \dots, i)$. Здесь i — частичная коррелятивная функция Майера-Урселла; величина $\Delta U(i)$ равна $U(i) - U_0(i)$; в рассматриваемом случае $U(i) = U(h_i)$ и $U_0(i) = U_0(h_i)$; (h_i) — расстояние i -й молекулы от поверхности адсорбента; V — объем фазы, из которой происходит адсорбция; $\beta = 1/kT$. Функции $g^{(i)}(1, \dots, i)$ связаны стандартными соотношениями с обычными функциями распределения $\rho^{(i)}(1, \dots, i)$.

Вычисления, основанные на разложении (4) в сочетании с формулами (2) и (3) и проведенные с учетом условия ослабления корреляций [2], приводят к следующим формулам для одно- и двухчастичной функций распределения:

$$\rho^{(1)}(1) = \rho^{(1)}(h_1) = \rho_0 + \rho_0^2 x_0 (1/6 a h_1^{-3} + 1/10 b h_1^{-4} + 1/2 c h_1^{-4}) + 0(h_1^{-5}). \quad (5)$$

$$\rho^{(2)}(1, 2) = \rho_0^{(2)}(1, 2) + \frac{\partial \rho_0^{(2)}(1, 2)}{\partial \mu} (1/6 a h^{-3} + 1/10 b h^{-4} + 1/2 c h^{-4}) + 0(h^{-5}), \quad (6)$$

где x_0 и $\rho_0^{(2)}(1, 2)$ — изотермическая сжимаемость и двухчастичная функция распределения в однородной фазе, из которой происходит адсорбция; μ — химический потенциал адсорбата; $a \equiv \pi(A'\rho_0 - A\rho_0)$; $b \equiv \pi(B'\rho_0 - B\rho_0)$; $c \equiv \pi(A'\Gamma' + A\Gamma)$, Γ — сгущение молекул (абсолютная адсорбция) в адсорбционной пленке; $h \equiv \frac{1}{2}(h_1 + h_2)$. Точно такие же соотношения получаются и для коррелятивных функций Майера — Урсеλλα.

Формулы (5) и (6) описывают изменение локальной плотности и двухчастичной функции распределения в адсорбционной пленке при удалении от поверхности адсорбента и показывают, каким образом происходит переход от адсорбционной пленки к объемной фазе, из которой происходит адсорбция. Знание одно- и двухчастичной функций распределения в статистической механике позволяет рассчитать ряд локальных свойств (в предположении о парном характере взаимодействия), например, тензор давления.

Асимптотические формулы (5) и (6) содержат не только главные члены, пропорциональные h^{-3} , но и поправочные, пропорциональные h^{-4} . Поэтому сравнением коэффициентов при этих членах в каждом конкретном случае можно установить, начиная с каких расстояний формулы становятся справедливыми. В ряде случаев эти расстояния сравнимы со средним межмолекулярным расстоянием в однородной фазе.

Интересно отметить, что формулы (5) и (6) и аналогичные формулы для других локальных свойств позволяют строго определить понятие толщины адсорбционных пленок как величину, соответствующую заданному относительному отклонению какого-либо свойства от его объемного значения. Существенно, что определяемая таким образом толщина является параметром состояния [3].

2. Аналогичные вычисления можно провести и в случае диполь-дипольного взаимодействия. Поле адсорбента $U(h)$ и вспомогательное внешнее поле $U_0(h)$ теперь даются асимптотическими равенствами

$$U(h) = -\frac{p^2}{16h^3} \frac{\epsilon'_0 - 1}{\epsilon'_0 + \epsilon_0} (1 + \cos^2 \vartheta) + 0(h^{-4}), \quad (7)$$

$$U_0(h) = -\frac{p^2}{16h^3} \frac{\epsilon_0 - 1}{2\epsilon_0} (1 + \cos^2 \vartheta) + 0(h^{-4}), \quad (8)$$

где p — дипольный момент молекул адсорбата; ϵ_0 и ϵ'_0 — диэлектрическая проницаемость фазы, из которой происходит адсорбция, и соответственно адсорбента; ϑ — угол между осью диполя и направлением нормали к поверхности адсорбента. Поля $U(h)$ и $U_0(h)$ уже в своих главных асимптотических членах являются корреляционными и представляют собой потенциалы средней силы, действующей на диполь со стороны реактивного поля, возникающего в результате поляризации окружающей среды самим диполем.

Для вычисления одночастичной функции распределения использовалось функциональное разложение

$$\rho^{(1)}(1) e^{\beta U(1)} = \rho_0^{(1)}(1) e^{\beta U_0(1)} + \rho_0^{(1)}(1) e^{\beta U_0(1)} \int_V d2 X(1, 2, [U_0]) \times \\ \times [\rho^{(1)}(2) - \rho_0^{(1)}(2)] + \dots, \quad (9)$$

где $X(1, 2)$ — прямая коррелятивная функция Орнштейна — Цернике. Применение к этому разложению формул (7) и (8) и учет условия ослабления корреляций позволяют получить следующую асимптотическую формулу, описывающую изменение одночастичной функции распределения при удалении от поверхности адсорбента:

$$\rho^{(1)}(1) = \rho_0^{(1)}(1) - \frac{p^2}{32kT} \left(\frac{\varepsilon'_0 - 1}{\varepsilon'_0 + \varepsilon_0} - \frac{\varepsilon_0 - 1}{2\varepsilon_0} \right) \left\{ \lambda + \frac{\rho_0}{4\pi} - \frac{3kT\rho_0^2 x_0}{4\pi} - \right. \\ \left. - 3 \left[\lambda + \frac{\rho_0}{4\pi} - \frac{kT\rho_0^2 x_0}{12\pi} \right] \cos^2 \vartheta \right\} h_1^{-3} + O(h_1^{-4}), \quad (10)$$

где $\rho_0 \equiv 4\pi\rho_0^{(1)}(1)$ — число молекул в единице объема однородной фазы, из которой происходит адсорбция. Постоянная λ определяется выражением $\lambda \equiv \int g_0^{(2)}(1, 2) (1_v, 2_v) d2$, где 1_v — единичный вектор, направленный вдоль оси i -го диполя. В принципе постоянная λ может быть определена из опыта по рассеянию света на флуктуациях ориентации.

В рассматриваемом случае одночастичная функция распределения зависит уже не только от трансляционных, но и от угловых координат. Поэтому формула (10) описывает изменение не только плотности, но и ориентации молекул адсорбата при удалении от поверхности адсорбента. Интересно, что главные асимптотические члены в формулах (5) и (10) оказались порядка h^{-3} . Это значит, что вклад вандерваальсовой компоненты сил в формировании адсорбционной пленки при больших h , имеет тот же порядок по h , что и вклад диполь-дипольной компоненты.

Л и т е р а т у р а

1. Ф. М. Куни. Вестн. ЛГУ, № 22, 7 (1964).
2. Ф. М. Куни. Настоящий сборник, стр. 358.
3. А. И. Русанов, Ф. М. Куни. Докл. АН СССР, 176, 876 (1967).

Ф. М. Куни (Научно-исследовательский институт физики Ленинградского государственного университета им. А. А. Жданова). Цель настоящего сообщения — изложение некоторых результатов, касающихся установления связи между характером взаимодействия частиц и видом коррелятивных функций на больших расстояниях в системах многих частиц, таких, как классические газы и жидкости. Установление такой связи представляется интересным. Во-первых, оно решает вопрос о явном виде условия ослабления корреляций Боголюбова. Во-вторых, оно позволяет найти потенциал взаимодействия молекул на больших расстояниях по данным о рассеянии рентгеновских лучей и нейтронов в газах и жидкостях на малые углы [1]. В-третьих, оно дает возможность приступить к последовательному изучению структуры диффузной части адсорбционных слоев газов и жидкостей [2].

Рассмотрим равновесную классическую систему многих частиц, находящуюся в произвольном внешнем поле. Будем предполагать взаимодействие частиц парным. Явный вид потенциала парного взаимодействия $\Phi(i, j)$ потребуется лишь на больших расстояниях r_{ij} между частицами (цифровые аргументы обозначают координаты соответствующей частицы). Мы разберем два наиболее типичных случая: случай, когда между частицами на больших расстояниях действуют вандерваальсовы силы, и случай, когда между частицами на больших расстояниях действуют диполь-дипольные силы.

Разберем сначала первый случай. Благодаря отсутствию так называемых узловых вершин [3] в диаграммах Майера — Урселла, представляющих прямую коррелятивную функцию $x(1, 2)$, можно показать, что главный вклад в эту функцию на больших расстояниях r_{12} между частицами 1 и 2 вносит простейшая диаграмма, состоящая всего из одной майеровской связи. Это приводит к асимптотической формуле

$$X(1, 2) = -\beta\Phi(1, 2), \quad (1)$$

где $\beta = (kT)^{-1}$ и $\Phi(1, 2) \equiv Ar_{12}^{-6}$ — потенциал вандерваальсового взаимодействия. Вклад остальных диаграмм в $X(1, 2)$ оценивается величиной, убывающей не медленнее, чем r_{12}^{-12} при $r_{12} \rightarrow \infty$.

Далее, используя уравнение Орнштейна — Цернике, два строгих соотношения [4]

$$\left. \begin{aligned} \int d2 [\rho^{(2)}(1, 2) - \rho^{(1)}(1)\rho^{(1)}(2)] &= \beta^{-1} \frac{\partial}{\partial \mu} \rho^{(1)}(1) - \rho^{(1)}(1) \\ \int d2 X(1, 2) \frac{\partial}{\partial \mu} \rho^{(1)}(2) &= \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \rho^{(1)}(1) - \beta \end{aligned} \right\}, \quad (2)$$

где μ — химический потенциал, и условие ослабления корреляций Боголюбова, можно установить асимптотическую формулу

$$\rho^{(2)}(1, 2) = \rho^{(1)}(1)\rho^{(1)}(2) + kT Ar_{12}^{-6} \frac{\partial}{\partial \mu} \rho^{(1)}(1) \frac{\partial}{\partial \mu} \rho^{(1)}(2). \quad (3)$$

Посредством $\rho^{(n)}$ ($n = 1, 2, \dots$) обозначают обычные n -частичные функции распределения.

Наконец, сводя многочастичную функцию распределения к условной двухчастичной функции в поле фиксированных частиц и применяя соотношение (3), справедливое при наличии произвольного внешнего поля, можно получить искомые асимптотические равенства

$$\rho^{(m+n)}\{m+n\} = \rho^{(m)}\{m\}\rho^{(n)}\{n\} + kT AR_{mn}^{-6} \frac{\partial}{\partial \mu} \rho^{(m)}\{m\} \frac{\partial}{\partial \mu} \rho^{(n)}\{n\}, \quad (4)$$

где $\{m\}$, $\{n\}$ и $\{m+n\}$ обозначают соответственно комплексы из m , n , $(m+n)$ частиц; $R_{mn} = \{\mathbf{R}_{mn}\}$, вектор \mathbf{R}_{mn} проведен из комплекса $\{m\}$ в комплекс $\{n\}$, при этом предполагается, что $R_{mn} \rightarrow \infty$.

Асимптотическое равенство (4), описывающее характер ослабления корреляций частиц на больших расстояниях, легко переписать в терминах коррелятивных функций Урселла в форме равенства

$$g^{(m+n)}\{m+n\} = kT AR_{mn}^{-6} \frac{\partial}{\partial \mu} g^{(m)}\{m\} \frac{\partial}{\partial \mu} g^{(n)}\{n\}. \quad (5)$$

Можно получить следующие асимптотические формулы для коррелятивных функций Урселла и в том случае, когда частицы разлетаются быстрее чем на два, например, на три комплекса, неограниченно удаляющиеся

друг от друга:

$$g^{(m+n+l)}\{m+n+l\} = (kTA)^2 \left[R_{mn}^{-6} R_{ml}^{-6} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} g^{(m)}\{m\} \frac{\partial}{\partial \mu} g^{(n)}\{n\} \times \right. \\ \times \frac{\partial}{\partial \mu} g^{(l)}\{l\} + R_{mn}^{-6} R_{nl}^{-6} \frac{\partial}{\partial \mu} g^{(m)}\{m\} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} g^{(n)}\{n\} \times \\ \times \frac{\partial}{\partial \mu} g^{(l)}\{l\} + R_{ml}^{-6} R_{nl}^{-6} \frac{\partial}{\partial \mu} g^{(m)}\{m\} \frac{\partial}{\partial \mu} g^{(n)}\{n\} \times \\ \left. \times \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} g^{(l)}\{l\} \right]. \quad (6)$$

Если внешние поля отсутствуют, то $d\rho^{(1)}/d\mu = \rho_0^2 \chi_0$, где ρ_0 — плотность и χ_0 — изотермическая сжимаемость однородной жидкости, и (4) при $m = n = 1$ дает

$$\rho_0^{(2)}(1, 2) = \rho_0^2 + kTA\rho_0^4 \chi_0^2 r_{12}^{-6}, \quad (7)$$

что совпадает с асимптотикой, найденной в [5], на основе гиперцепного приближения, а также приближения Перкуса — Йевики, и отличается от асимптотики, найденной в [6] на основе суперпозиционного приближения.

Разберем теперь случай, когда на больших расстояниях между частицами действуют диполь-дипольные силы. Вывод асимптотического равенства (1) сохраняется прежним. Роль Φ_{12} играет теперь потенциал диполь-дипольного взаимодействия $\Phi(1, 2) = r_{12}^{-3}[(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) - 3r_{12}^{-2}(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_{12})(\mathbf{p}_2, \mathbf{r}_{12})]$ (p — дипольный момент частиц), а отброшенный член убывает при $r_{12} \rightarrow \infty$ не медленнее, чем $r_{12}^{-6+\delta}$, где $\delta \rightarrow 0$, оставаясь существенно положительным. Сохраняется прежним и дальнейший характер рассуждений. Однако роль (2) будут играть новые соотношения

$$\left. \begin{aligned} \int d^2\{\rho^{(2)}(1, 2) - \rho^{(1)}(1)\rho^{(1)}(2)\} \mathbf{p}_2 &= \beta^{-1} \frac{\partial}{\partial \mathbf{E}} \rho^{(1)}(1) - \rho^{(1)}(1) \mathbf{p}_1 \\ \int d^2 X(1, 2) \frac{\partial}{\partial \mathbf{E}} \rho^{(1)}(2) &= \frac{\partial}{\partial \mathbf{E}} \ln \rho^{(1)}(1) - \beta \mathbf{p}_1 \end{aligned} \right\}, \quad (8)$$

где \mathbf{E} — напряженность вспомогательного внешнего однородного электрического поля. В итоге вместо (4) и (5) получим

$$\rho^{(m+n)}\{m+n\} = \rho^{(m)}\{m\}\rho^{(n)}\{n\} - \frac{kTR_{mn}^{-3}}{1 - (\epsilon_0 - 1)/3\epsilon_0} \left[\frac{\partial}{\partial \mathbf{E}} \rho^{(m)}\{m\} \times \right. \\ \times \frac{\partial}{\partial \mathbf{E}} \rho^{(n)}\{n\} - 3R_{mn}^{-2} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{E}} \rho^{(m)}\{m\}, \mathbf{R}_{mn} \right) \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{E}} \rho^{(n)}\{n\}, \mathbf{R}_{mn} \right) \Big], \quad (9)$$

$$g^{(m+n)}\{m+n\} = - \frac{kTR_{mn}^{-3}}{1 - (\epsilon_0 - 1)/3\epsilon_0} \left[\left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{E}} g^{(m)}\{m\}, \frac{\partial}{\partial \mathbf{E}} g^{(n)}\{n\} \right) - \right. \\ \left. - 3R_{mn}^{-2} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{E}} g^{(m)}\{m\}, \mathbf{R}_{mn} \right) \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{E}} g^{(n)}\{n\}, \mathbf{R}_{mn} \right) \right], \quad (10)$$

где ϵ_0 — диэлектрическая постоянная макроскопически однородного диэлектрика.

Если внешние поля отсутствуют, то $(d\rho^{(1)}(1)/d\mathbf{E})_{\mathbf{E}=0} = 3(\epsilon_0 - 1) \times \times \mathbf{p}_1/16\pi^2 p^2 \xi_0$ и (9) при $m = n = 1$ дает

$$\rho_0^{(2)}(1, 2) = \rho_0^{(1)}(1)\rho_0^{(1)}(2) - \frac{9(\epsilon_0 - 1)^2 kT r_{12}^{-3}}{(4\pi p)^4 \epsilon_0^2 [1 - (\epsilon_0 - 1)/3\epsilon_0]} \times \\ \times [(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) - 3r_{12}^{-2}(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_{12})(\mathbf{p}_2, \mathbf{r}_{12})]. \quad (11)$$

Заметим, что как из (7), так и из (11) следует, что коррелятивная функция $g_0^{(2)}(1, 2) \equiv \rho_0^{(2)}(1, 2) - \rho_0^{(1)}(1)\rho_0^{(2)}(2)$ пропорциональна потенциалу прямого взаимодействия $\Phi(1, 2)$. Множители пропорциональности зависят при этом простым образом от свойств в целом (температуры, изотермической сжимаемости, диэлектрической постоянной). Эти множители играют роль перенормирующих множителей, с помощью которых эффективно учитываются корреляционные взаимодействия молекул 1 и 2 с остальными молекулами системы. Вот почему (7) и (11) удобны для решения обратной задачи определения взаимодействия частиц на больших расстояниях по данным о рассеянии рентгеновских лучей и нейтронов в газах и жидкостях на малые углы. Именно на таких больших расстояниях наблюдается сильная зависимость коррелятивных функций от вида взаимодействия частиц.

Л и т е р а т у р а

1. P. G. Micola, G. J. Pings. J. Chem. Phys., 46, 1401, 1412 (1967).
2. А. И. Русанов, Ф. М. Кунн. Настоящий сборник, стр. 355.
3. T. Morita, K. Hiroike. Progr. Theor. Phys., 25, 537 (1961).
4. J. L. Lebowitz, J. K. Perkus, J. Math. Phys., 4, 116 (1963).
5. J. Enderby, T. Gaskell, N. H. March. Proc. Phys. Soc., 85, 217 (1965).
6. T. Gaskell. Proc. Phys. Soc., 86, 693 (1965).

Ю. Я. Голгер, В. И. Классен, А. И. Русанов (Институт горного дела им. А. А. Скочинского АН СССР, Москва; Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова). Наличие в реальных процессах адсорбции конечных фаз должно приводить к дополнительным эффектам, в частности, к объемной деформации фазы с изменением ее поверхностного натяжения. Поэтому представляет интерес рассмотрение изменения энергии системы в результате адсорбции при наличии в системе замкнутых поверхностей.

1. При переносе фазы γ из фазы β в фазу α во вновь образующейся поверхности разрыва происходит адсорбция. Рассмотрим изменение энергии гетерогенной системы ΔU в результате такого переноса фазы γ , имеющей сферическую поверхность разрыва. Например, фаза γ может быть твердым телом, фаза α — жидкостью, а фаза β — газом; в этом случае имеется в виду адсорбция из раствора при погружении твердого тела в жидкость.

Энергия равновесной гетерогенной системы в начальный момент равна

$$U_1 = T_1 S - p_1^{(\alpha)} V_1^{(\alpha)} - p_1^{(\beta)} V_1^{(\beta)} - p_1^{(\gamma)} V_1^{(\gamma)} + \sigma_1^{(\alpha\beta)} A_1^{(\alpha\beta)} + \sigma_1^{(\gamma\beta)} A_1^{(\gamma\beta)} + \sum_j \sigma_1^{(j)} A_1^{(j)} + \sum_i \mu_i' m_i, \quad (1)$$

где T — абсолютная температура; S — энтропия; V — объем, p — давление; A — площадь поверхности, σ — поверхностное натяжение, μ_i' и m_i — химический потенциал и число молей i -го компонента. Если в системе присутствуют заряженные частицы, то в (1), как и в нижеследующие выражения, вместо химического потенциала μ_i должен входить полный электрохимический потенциал $\bar{\mu}_i$. Верхние индексы α, β, γ показывают принадлежность величины к объемным фазам, а двойные индексы — к поверхностям разрыва между ними. Индекс j относится ко всем другим поверхностям (например, к стенкам сосуда), которые могут присутствовать в системе. Индексы 1 и ' относятся к начальному состоянию.

Энергия равновесной гетерогенной системы в конечном состоянии (после переноса фазы γ из фазы β в фазу α) дается выражением

$$U_2 = T_2 S - p_2^{(\gamma)} V_2^{(\gamma)} - p_2^{(\beta)} V_2^{(\beta)} - p_2^{(\alpha)} V_2^{(\alpha)} + \sigma_2^{(\alpha\gamma)} A_2^{(\alpha\gamma)} + [\sigma_2^{(\alpha\beta)} A_2^{(\alpha\beta)} + \sum_j \sigma_2^j A_2^j + \sum_i \mu_i'' m_i] \quad (2)$$

Используя условия механического равновесия

$$\left. \begin{aligned} p_1^{(\alpha)} &= p_1^{(\beta)}, \quad p_1^{(\gamma)} - p_1^{(\beta)} = \frac{2\sigma_1^{(\beta\gamma)}}{r_1^{(\beta\gamma)}}, \\ p_2^{(\alpha)} &= p_2^{(\beta)}, \quad p_2^{(\gamma)} - p_2^{(\alpha)} = \frac{2\sigma_2^{(\alpha\gamma)}}{r_2^{(\alpha\gamma)}}, \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

и геометрические соотношения

$$\left. \begin{aligned} V &= V_1^{(\alpha)} + V_1^{(\beta)} + V_1^{(\gamma)} = V_2^{(\alpha)} + V_2^{(\beta)} + V_2^{(\gamma)} \\ V_1^{(\gamma)} &= 1/3 A_1^{(\beta\gamma)} r_1^{(\beta\gamma)}, \quad V_2^{(\gamma)} = 1/3 A_2^{(\alpha\gamma)} r_2^{(\alpha\gamma)} \end{aligned} \right\}, \quad (4)$$

и вычитая (2) из (1), найдем изменение энергии системы в результате адсорбции веществ из раствора в поверхности разрыва фазы γ (с учетом смачивания и частичной растворимости), выражающееся формулой

$$\begin{aligned} \Delta U \equiv U_2 - U_1 &= (T_2 - T_1) S - (p_2^{(\beta)} - p_1^{(\beta)}) V + 1/3 (\sigma_2^{(\alpha\gamma)} A_2^{(\alpha\gamma)} - \\ &- \sigma_1^{(\beta\gamma)} A_1^{(\beta\gamma)}) + (\sigma_2^{(\alpha\beta)} A_2^{(\alpha\beta)} - \sigma_1^{(\alpha\beta)} A_1^{(\alpha\beta)}) + \sum_j (\sigma_2^j A_2^j - \sigma_1^j A_1^j) + \\ &+ \sum_i (\mu_i'' - \mu_i') m_i. \end{aligned} \quad (5)$$

По условиям опытов обычно $A_2^{(\alpha\beta)} = A_1^{(\alpha\beta)}$. Если масса и растворимость фазы γ относительно невелики, то $\sigma_2^{(\beta\gamma)} \approx \sigma_1^{(\alpha\beta)}$. Кроме того, для случая конденсированной фазы γ достаточно большого размера $A^{(\beta\gamma)} = A^{(\alpha\gamma)}$. При справедливости всех этих условий изменение энергии системы будет равно

$$\begin{aligned} \Delta U &= (T_2 - T_1) S - (p_2^{(\beta)} - p_1^{(\beta)}) V + 1/3 A^{(\beta\gamma)} (\sigma_2^{(\alpha\gamma)} - \sigma_1^{(\beta\gamma)}) + \\ &+ \sum_j (\sigma_2^j A_2^j - \sigma_1^j A_1^j) + \sum_i (\mu_i'' - \mu_i') m_i. \end{aligned} \quad (6)$$

Аналогичным путем можно получить выражения изменений других термодинамических потенциалов для изобарно-изоэнтروпийного, изохорно-изотермического и изобарно-изотермического процессов адсорбции.

2. Одним из авторов ранее* было найдено изменение энергии при образовании зародыша новой фазы в виде тонкой пленки α из фазы β на сферическом ядре γ . Очевидно, эти же формулы применимы и к случаю адсорбции на поверхности тела γ веществ из газобразной фазы β , и можно написать без вывода окончательные соотношения

$$\begin{aligned} \Delta U &= (T_2 - T_1) S + (p_1^{(\beta)} - p_2^{(\beta)}) V + 1/3 (\sigma_2^{(\beta\gamma)} A_2^{(\beta\gamma)} - \sigma_1^{(\beta\gamma)} A_1^{(\beta\gamma)}) + \\ &+ \sum_i (\mu_i'' - \mu_i') m_i \dots \end{aligned} \quad (7)$$

* А. И. Русанов. Фазовые равновесия и поверхностные явления. М., «Химия», 1967 [формулы (XV.72)–(XV.75)].

Для достаточно больших частиц фазы γ $A_1^{(\beta\gamma)} \approx A_2^{(\beta\gamma)}$. Найдём теперь изменение энергии системы в установке, подобной используемым обычно на практике, в результате адсорбции веществ на поверхности сферической частицы фазы γ из газовой фазы β . Первому равновесному состоянию системы соответствуют две части системы, разделенные перегородкой. В одной из частей фаза γ находится в равновесии с газом β' в другой — жидкая фаза α находится в равновесии с газом β'' ; в случае чистого вещества опыт следует проводить без жидкой фазы α . Второе равновесное состояние системы наступает после того, как открывается перегородка. Энергии системы для двух равновесных состояний соответственно равны:

$$U_1 = T_1 S - p_1^{(\alpha)} V_1^{(\alpha)} - p_1^{(\gamma)} \bar{V}_1^{(\gamma)} - p_1^{(\beta')} V_1^{(\beta')} - p_1^{(\beta'')} V_1^{(\beta'')} + \\ + \sigma_1^{(\alpha\beta'')} A_1^{(\alpha\beta'')} + \sigma_1^{(\beta'\gamma)} A_1^{(\beta'\gamma)} + \sum_i \mu_i' m_i + \sum_j \sigma_j^j A_1^j, \quad (8)$$

$$U_2 = T_2 S - p_2^{(\alpha)} V_2^{(\alpha)} - p_2^{(\gamma)} V_2^{(\gamma)} - p_2^{(\beta)} V_2^{(\beta)} + \sigma_2^{(\alpha\beta)} A_2^{(\alpha\beta)} + \sigma_2^{(\beta\gamma)} A_2^{(\beta\gamma)} + \\ + \sum_i \mu_i'' m_i + \sum_j \sigma_j^j A_2^j. \quad (9)$$

Используя условия механического равновесия и геометрические соотношения, аналогичные (3) и (4), найдём

$$\Delta U \equiv U_2 - U_1 = (T_2 - T_1) S - (p_2^{(\beta)} - p_1^{(\beta')}) V + (p_1^{(\alpha)} - p_1^{(\beta')}) \times \\ \times (V_1^{(\alpha)} + V_1^{(\beta'')}) + (\sigma_2^{(\alpha\beta)} A_2^{(\alpha\beta)} - \sigma_1^{(\alpha\beta'')} A_1^{(\alpha\beta'')}) + 1/3 (\sigma_2^{(\beta\gamma)} A_2^{(\beta\gamma)} - \\ - \sigma_1^{(\beta'\gamma)} A_1^{(\beta'\gamma)}) + \sum_i (\mu_i'' - \mu_i') m_i + \sum_j (\sigma_j^j A_2^j - \sigma_j^j A_1^j). \quad (10)$$

Аналогично можно получить выражения для изменения других термодинамических потенциалов.

Соотношение (10) выведено для случая одной частицы фазы γ . Простым суммированием по числу частиц нетрудно распространить этот результат и на случай, когда фаза γ представлена множеством частиц.

Из полученных выше общих термодинамических соотношений видно, что при учете конечности фаз в формулах, выражающих изменение энергии при адсорбции, перед членом, описывающим изменение произведения поверхности на поверхностное натяжение, при определенных условиях появляется коэффициент $1/3$, как и в выражении Гиббса для работы образования зародыша новой фазы.

Существенно, что полученные соотношения справедливы как при малых, так и при больших радиусах кривизны, и учитываемые эффекты наблюдаются для тел любых размеров.

А. М. Евсеев (Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет). Я хочу выразить удовлетворение выступлениями в дискуссии, с которыми я во многом согласен.

Следует подчеркнуть, что именно метод молекулярной динамики, основанный на механической молекулярной модели вещества, дает возможность перенести все приближения теории в область конструирования различных потенциалов взаимодействия. Отсюда возникает возможность предсказывать качественное поведение вещества при различных внешних параметрах. Задача теории, следовательно, состоит в предсказании и объяснении свойств вещества, исходя из молекулярной динамики, а задача эксперимента — в проверке этих предсказаний. Такое сочетание теории

и эксперимента — наиболее рациональное условие их синтеза и взаимодействия при решении познавательных задач. С этой точки зрения мало важным является вопрос о соответствии вида межмолекулярного потенциала и его констант истинному значению энергии взаимодействия молекул. Но в некоторых случаях получение численных макроскопических величин путем теоретического расчета имеет непосредственно прикладное значение, например, для аргона и других простых молекул. На современном уровне развития численных методов квантовой механики можно было бы удовлетвориться и менее точным расчетом для сложных химических взаимодействий.

Но важно, что и в этом случае точный по идее метод молекулярной динамики, суть которого состоит в интегрировании уравнений движения системы многих частиц, представляет собой надежную основу для проверки любого рода приближенных выражений для потенциальной энергии взаимодействия.

Развитие и уточнение метода молекулярной динамики связано с развитием вычислительной техники. Ее возможности непрерывно растут и уже сейчас являются достаточными для решения огромного числа задач молекулярной физики, в том числе задач молекулярной теории адсорбции.

Г. А. Мартынов (Институт физической химии АН СССР, Москва). В настоящее время в статистической теории адсорбции существует единственный строгий метод — метод вириальных разложений, который, например, для изотермы адсорбции приводит к ряду $\tau = \sum_k a_k v^k$, где τ —

степень заполнения поверхности; v — объемная плотность адсорбата. Эти ряды сходятся очень медленно, в результате чего ими практически можно пользоваться только при очень малых значениях $\tau \leq \tau_p \simeq 0,03 \div 0,05$ *. Однако теоретический радиус сходимости вириальных рядов значительно превосходит область их практической сходимости.

Таким образом, существует достаточно широкая область «средних» заполнений поверхности $\tau_p \lesssim \tau \lesssim 1$, для описания которой, с одной стороны, мы уже практически не можем пользоваться обычными степенными рядами, а с другой — в которой все еще можно сформулировать малый параметр (например, степень заполнения поверхности τ). Последнее позволяет (по крайней мере в принципе) построить для области средних заполнений столь же строгую теорию, как и в случае $\tau < \tau_p$, поскольку при наличии малого параметра всегда можно оценить точность полученных выражений в рамках самой теории, не прибегая к сопоставлению с экспериментом или с численными расчетами на ЭВМ. По существу такие теории должны представлять собой те же вириальные разложения, сходимость которых улучшена в результате выборочного суммирования главной подпоследовательности вириального ряда **.

* Причина этого заключается в том, что для более или менее реальных значений потенциалов взаимодействия удается вычислить всего один-два коэффициента ряда; чем больше коэффициентов a_k мы вычислим, тем ближе будет радиус практической сходимости вириального ряда к его теоретическому значению.

** Например, можно представить a_k в виде $a_k = b_k + c_k$, выбрав коэффициенты b_k

таким образом, чтобы ряд $\sum_{k=1}^{\infty} b_k v^k = f(v)$, где $f(v)$ — известная функция. При

этом основная трудность заключается в том, чтобы доказать, что в выражении $\tau = \sum a_k v^k = f(v) + \sum c_k v^k = \tau' + \tau''$ неизвестная функция $\tau'' \ll \tau' = f(v)$ в широком интервале параметров.

Необходимость хотя бы частичного суммирования рядов накладывает определенный отпечаток на статистическую теорию адсорбции при средних степенях заполнения. Действительно, в области малых заполнений изотерма адсорбции всегда имеет вид полинома $\tau = a_1 v + a_2 v^2 + a_3 v^3 + \dots$ независимо от характера потенциалов взаимодействия адсорбат — адсорбент и адсорбат — адсорбат; последние влияют только на величину коэффициентов a_k . Однако при выборочном суммировании бесконечного ряда $\tau = \sum_k a_k v^k$ различным значениям a_k будут соответствовать различ-

ные функции $\tau = f(v)$ и, следовательно, каждому типу потенциалов взаимодействия будет соответствовать своя изотерма.

Последнее, конечно, чрезвычайно неудобно, так как в природе вряд ли найдутся две одинаковые системы адсорбент — адсорбат, для которых потенциалы были бы совершенно одинаковы. Поэтому перед теорией возникает задача: выяснить, насколько чувствителен вид изотермы адсорбции (и, конечно, других термодинамических параметров) к тому, является ли адсорбция локализованной или нелокализованной, какие молекулы адсорбируются — дипольные или недипольные, и т. д. Только после этого можно будет выделить некоторый ограниченный класс модельных потенциалов и соответствующих им изотерм, которые могли бы с заданной степенью точности охватить громадное разнообразие, свойственное реальным системам.

Для построения статистической теории адсорбции при средних степенях заполнения поверхности мы воспользовались методом функций распределения. Он имеет то принципиальное преимущество перед другими методами, что в его рамках можно рассчитать не только интегральные (т. е. термодинамические) характеристики системы, но и найти ее локальные параметры — распределение плотности $v(\mathbf{r}) = vG(\mathbf{r})$ адсорбированного вещества вблизи поверхности адсорбента, значение тензора давлений $\Pi_{x,\beta}$ в каждой точке пространства и т. д. Однако молекулярная структура адсорбционного слоя почти не поддается экспериментальному исследованию. Если же ограничиться расчетом интегральных величин (т. е. полной адсорбции $\tau = v \int \{G(r) - 1\} d^3r$, поверхностного натяжения

$\sigma = \int_0^\infty \{\Pi_{xx} - \Pi_{zz}\} dz$ и т. д.), то метод функций распределения не имеет

никаких формальных преимуществ перед другими методами, основанными на непосредственном вычислении статистического интеграла. Тем не менее он связан с менее громоздкими вычислениями, что в конечном счете весьма существенно. Это особенно наглядно проявляется в том случае, если исходить из уравнения Аринштейна для унарной функции распределения $G(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r})/v$, которое имеет вид

$$\nabla \left\{ \theta \ln G(\mathbf{r}) + \Phi^{(ad)}(\mathbf{r}) + \sum_{k=1}^{\infty} v^k \psi_k(G) \right\} = 0, \quad (1)$$

где $\theta = kT$ — температура; $\Phi^{(ad)}(\mathbf{r})$ — энергия взаимодействия молекул адсорбата с адсорбентом; ψ_k — некоторые функционалы от неизвестной функции G . Это уравнение в точности эквивалентно каноническому распределению Гиббса, так как оно имеет физический смысл условия постоянства химического потенциала $\mu(\mathbf{r})$ во внешнем поле, записанного в виде $\nabla \mu(\mathbf{r}) = 0$.

Обычно уравнения типа (1) решают путем разложения искомой функции G в ряд по степеням малого параметра v , полагая $G = \sum_{k=1}^{\infty} v^k G^{(k)}$. Подставляя это выражение в (1) и приравнявая члены при одинаковых

ВЛИЯНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ АДсорБАТ — АДсорБАТ НА ЗАВИСИМОСТЬ АДсорБЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ, А ТЕПЛОТЫ АДсорБЦИИ И ТЕПЛОЕМКОСТИ АДсорБЦИОННОЙ СИСТЕМЫ — ОТ ЗАПОЛНЕНИЯ

Б. Г. АРИСТОВ, А. Г. БЕЗУС, Г. И. БЕРЕЗИН, В. А. СИНИЦЫН

*Институт физической химии АН СССР, Москва;
Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
химический факультет*

Одной из задач молекулярной теории адсорбции является вычисление физико-химических характеристик (констант адсорбционного равновесия, теплот и энтропий адсорбции, теплоемкости адсорбата) на основании свойств молекулы адсорбата и свойств адсорбента. Эта задача может быть решена методами молекулярной статистики с помощью теории молекулярного взаимодействия лишь в простейших случаях (литературу см. в [1, 2]). Отклонения от предельного закона Генри связаны либо с притяжением адсорбат—адсорбат, либо с отталкиванием адсорбированных молекул друг от друга или с неоднородностью поверхности адсорбента. Влияние этих факторов пока не охарактеризовано количественно с помощью молекулярной теории. Поэтому представляют теоретический интерес и практическую ценность попытки расчета этих термодинамических функций с помощью приближенных уравнений адсорбционного равновесия [3—12], содержащих константы равновесия для различных вкладов взаимодействий в адсорбционных системах, в частности, для взаимодействия адсорбат — адсорбат.

Эти константы имеют ясный термодинамический смысл. Это либо константы равновесия реакции двумерной ассоциации с образованием на поверхности кратных комплексов [5], либо это константы взаимодействия в уравнении состояния двумерного слоя, например константы a_2 и b_2 двумерного уравнения состояния Ван-дер-Ваальса [6—9]. При адсорбции на неоднородной поверхности эти константы отражают как взаимодействие адсорбат—адсорбат, так и неравноценность различных мест на поверхности [10—12]. Для всех этих констант, как и для константы Генри, может быть найдена зависимость от температуры. В этом случае можно получить уравнение вида $f(a, p, T) = 0$, которое позволяет найти зависимость величины адсорбции a не только от p , но и от T [13—15]. Первая производная $f'_a(p, T)$ этой функции по температуре при постоянной a дает зависимость Q от заполнения, а вторая производная $f''_a(p, T)$ — зависимость теплоемкости от заполнения. Таким образом, применение приближенных уравнений адсорбционного равновесия дает возможность рассчитать основные термодинамические характеристики адсорбции в широкой области заполнений первого слоя, а в благоприятных случаях — и при переходе к полимолекулярной адсорбции. В дальнейшем вычисления основных адсорбционных характеристик с помощью функции $f(a, p, T) = 0$ и ее производных проводятся в нулевом приближении, т. е. при допущении независимости Q от T .

ЗАВИСИМОСТЬ АДСОРБЦИИ ОТ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ

Существует много эмпирических и полуэмпирических приемов описания изотерм адсорбции на однородных и неоднородных поверхностях. Однако адсорбция даже на неоднородных поверхностях при достаточно высоких T и малых заполнениях θ описывается законом Генри [16]. Полуэмпирические и эмпирические уравнения адсорбции на неоднородных поверхностях (например, уравнение Фрейндлиха), которые при малых θ не переходят в уравнение Генри и не описывают изотерм с перегибом или с разрывом, являются лишь интерполяционными формулами для описания опытных данных в некоторой средней области заполнения неоднородной поверхности. Поэтому зависимости адсорбции от p и T в широком интервале заполнений, начиная от самых малых, должны выражаться только теми уравнениями, которые нижним пределом при $\theta = 0$ имеют уравнение Генри. Кроме того, эти уравнения в частном случае достаточно однородной поверхности и сильного притяжения адсорбат—адсорбат должны описывать изотермы с перегибом или с разрывом (вертикальным участком) в области средних заполнений первого слоя в соответствии с ростом теплоты адсорбции с заполнением или двумерной конденсацией [8, 9, 13—15, 17]. Эти уравнения $f(a, p, T) = 0$ обычно содержат несколько констант, которые в принципе могут быть вычислены теоретически при развитии молекулярно-статистической теории.

Неспецифическая мономолекулярная адсорбция

При неспецифической адсорбции на однородной поверхности как непористых (графитированная сажа), так и пористых (цеолиты) кристаллических адсорбентов обычно можно наблюдать проявление притяжения между молекулами адсорбата [15, 18—20]. Если это притяжение значительно, а поверхность достаточно однородна, то общая энергия взаимодействий адсорбат—адсорбат и адсорбат—адсорбат с ростом θ увеличивается. Это проявляется в росте Q при увеличении θ и в отклонении изотермы адсорбции при увеличении p вверх по сравнению с изотермой Генри.

Изотермы адсорбции с точкой перегиба могут быть описаны уравнениями, в которых учет взаимодействий адсорбат—адсорбат производится либо на основе модели локализованного слоя [3—5, 21], либо на основе модели нелокализованного слоя [6—9]. Различие в этих моделях для молекулярной адсорбции не особенно существенно, так как локализованная молекулярная (не химическая) адсорбция не исключает передвижения молекул адсорбата вдоль поверхности адсорбента. Поэтому целесообразно говорить лишь о предельных случаях преимущественно локализованной и преимущественно нелокализованной адсорбции. В промежуточных же случаях обе модели могут с приблизительно одинаковым успехом отражать влияние взаимодействий адсорбат—адсорбат [13—15].

Простейшим уравнением адсорбционного равновесия для локализованной адсорбции является уравнение Ленгмюра. Оно не учитывает взаимодействий адсорбат—адсорбат и поэтому может применяться лишь в тех случаях, когда теплота адсорбции на достаточно однородной поверхности практически не зависит от заполнения. Оно приблизительно описывает, например, адсорбцию бензола на графитированной термической саже [22] и адсорбцию достаточно больших молекул углеводородов на цеолитах при высоких T [23, 24]. В обоих случаях взаимодействия адсорбат—адсорбат относительно невелики. Уравнения, учитывающие взаимодействия адсорбат—адсорбат, более сложны, так как содержат члены с константами, отражающими эти взаимодействия. Для описания локализованной мономолекулярной адсорбции применялись уравнения Лэчера [3], Фаулера и Гуттенгейма [4] и Киселева [5].

Уравнение Фаулера и Гуггенгейма имеет следующий вид:

$$p = \frac{\theta}{K_1(1-\theta)} \exp\left(\frac{2\theta w}{kT}\right), \quad (1)$$

где K_1 — константа Генри; w — энергия взаимодействия пары соседних молекул на поверхности адсорбента. С помощью этого уравнения были описаны, например, изотермы адсорбции аммиака [25] и криптона [26] на цеолитах и CO_2 на графитированной саже [17].

Более сложную зависимость p от θ представляет уравнение Лэчера, использованное в работах [26, 27]:

$$p = \frac{\theta}{K_1(1-\theta)} \left(\frac{2-2\theta}{\beta-1-2\theta} \right)^z, \quad (2)$$

где

$$\beta = \left\{ 1 - 4\theta(1-\theta) \left[1 - \exp\left(-\frac{2w}{zkT}\right) \right] \right\}^{1/2};$$

z — координационное число места локализации адсорбированной молекулы; $2w/z$ — энергия взаимодействия пары молекул, адсорбированных на соседних местах локализации. С помощью этого уравнения описаны выпуклые к оси p изотермы адсорбции воды и метанола на углях [28], а также изотермы адсорбции криптона цеолитом NaX [26].

Уравнение Киселева для мономолекулярной адсорбции

$$p = \frac{\theta}{K_1(1-\theta)(1+K_n\theta)} \quad (3)$$

(где K_n — константа равновесия для взаимодействий адсорбат — адсорбат) выведено методом квазихимических равновесий на основе модели ассоциации молекул, локализованных на соседних местах поверхности, в кратные комплексы (ассоциаты) при допущении, что энергия взаимодействия единичного комплекса с комплексами различной кратности на поверхности адсорбента одинакова. Взаимодействия ассоциатов друг с другом не учитывались. Поэтому применимость уравнения (3) ограничена обычно областью $\theta \leq 0,7$, в которой на поверхности преобладают единичные и двойные комплексы, а концентрация комплексов более высокой кратности невелика. Уравнение (3) успешно применялось для описания изотерм адсорбции с точкой перегиба на графитированных сажах [14, 17] и цеолитах [13, 15, 29].

Хорошим приближением для модели нелокализованной мономолекулярной адсорбции служит уравнение Хилла [6] и де-Бура [7]:

$$p = \frac{\theta}{K_1(1-\theta)} \exp \left[\frac{\theta}{1-\theta} - K_2\theta \right] \quad (4)$$

полученное на основе уравнения двумерного состояния первого слоя Ван дер-Ваальса, где K_1 — константа Генри.

$$\left(\pi + \frac{a_2}{\omega^2} \right) (\omega - b_2) = RT. \quad (5)$$

В уравнениях (4) и (5) π — поверхностное давление монослоя; ω — площадь, приходящаяся на 1 моль адсорбата, a_2 и b_2 — константы уравнения двумерного состояния. Константа взаимодействия адсорбат — адсорбат K_2 выражается с помощью a_2 и b_2 следующим образом [7]:

$$K_2 = \frac{2a_2}{b_2RT}. \quad (6)$$

Уравнение (4) выведено молекулярно-статистическим методом [6]. Оно было получено также [7] подстановкой уравнения (5) в адсорбционное уравнение Гиббса. Уравнением (4) можно описать изотермы адсорбции многих веществ на однородных поверхностях (см., например, [9, 13—15, 17, 29]), имеющие точку перегиба или разрыв, полученные соответственно выше и ниже критической температуры двумерного слоя. В последнем случае на поверхности происходит двумерный фазовый переход пар — конденсат [8, 17].

Уравнения (3) и (4) были применены для нахождения зависимости a от p и T неспецифической адсорбции метана, этана и этилена на графитированной саже [14], аргона [29], криптона, ксенона [15] и этана [13] на цеолитах NaX и LiX. Изотермы адсорбции для всех изученных систем вначале выпуклы к оси p и имеют точку перегиба в средней области θ , а Q заметно увеличиваются с ростом θ , что свидетельствует о проявлении притяжения адсорбат — адсорбат в этих случаях.

Обработка экспериментально измеренных при разных T изотерм адсорбции для всех перечисленных систем по уравнениям (3) и (4) графическим методом и с помощью ЭВМ позволила найти константы K_1 , K_2 и K_n этих уравнений.

Зависимость константы Генри K_1 от T имеет вид

$$K_1 = A_1 \left(\exp \frac{Q_1}{RT} \right), \quad (7)$$

где A_1 и Q_1 — соответственно энтропийная константа и теплота взаимодействий адсорбат — адсорбент. Аналогично выражается и зависимость K_n от T :

$$K_n = A_n \left(\exp \frac{Q_n}{RT} \right), \quad (8)$$

где A_n и Q_n — соответственно энтропийная константа и теплота ассоциации соседних молекул в двумерные комплексы адсорбат — адсорбат. Зависимость константы K_2 уравнения (4) от T выражается уравнением (6). Подставляя выражения (7) и (8) в уравнение (3) и соответственно выражения (7) и (6) в уравнение (4), получаем уравнения вида $f(\theta, p, T) = 0$ [13, 14], где $\theta = a/a_m$ — заполнение монослоя (a_m — емкость монослоя). Поскольку при измерениях a возможный рабочий интервал T обычно невелик, то величина a_m может быть принята не зависящей от T . Допуская, что A_1 , A_n , Q_1 и Q_n также не зависят от T , получаем из уравнения (3) следующее равенство:

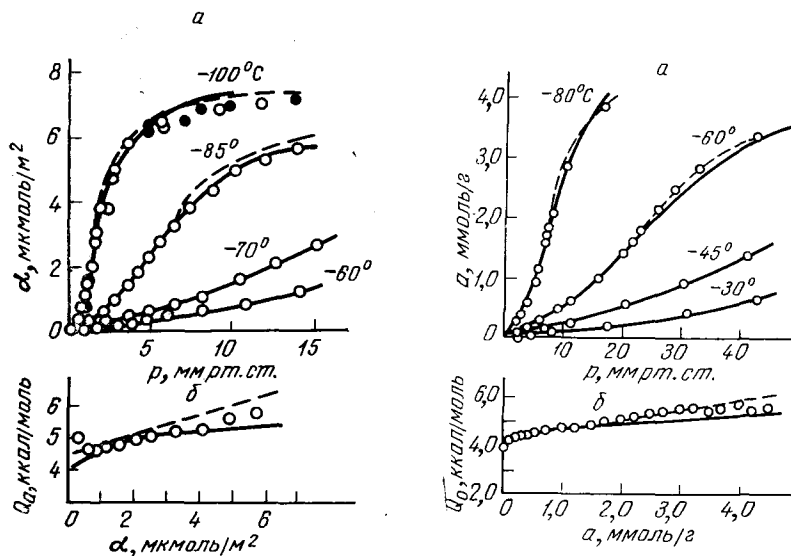
$$p = \frac{\theta}{A_1 \exp(Q_1/RT) (1 - \theta) [1 + A_n \theta \exp(Q_n/RT)]}; \quad \theta = \frac{a}{a_m}, \quad (9)$$

где A_1 , A_n , Q_1 , Q_n и a_m — константы. На основании уравнения (4) получаем выражение

$$p = \frac{\theta}{A_1 \exp(Q_1/RT) (1 - \theta)} \exp \left[\frac{\theta}{1 - \theta} - (n/T) \theta \right]; \quad \theta = \frac{a}{a_m}, \quad (10)$$

где A_1 , Q_1 , n и a_m — константы, причем $n = 2a_2/b_2R$.

Уравнение (9) позволяет рассчитать величину адсорбции a при любых p и T (до $\theta \approx 0,7$). Область выполнения уравнения (10) несколько меньше (до $\theta \approx 0,5$), по-видимому, вследствие того, что в нем не учитывается зависимость отношения a_2/b_2 от T . Поскольку это отношение является энергетической характеристикой (см. ниже уравнение (30)), то зависимость его от T в первом приближении можно представить в виде



Р и с. 1. Изотермы адсорбции (а) и зависимость от заполнения теплоты адсорбции (б) этана на саже FT-2800

Точки — эксперимент; темные точки — десорбция.

Сплошные линии вычислены по уравнениям: а — (9), б — (24); пунктирные — по уравнениям: а — (10), б — (25)

Р и с. 2. Изотермы адсорбции (а) и зависимость от заполнения теплоты адсорбции (б) ксенона на цеолите LiX

Точки — эксперимент; сплошные линии вычислены по уравнениям: а — (9), б — (24) пунктирные — по уравнениям: а — (10), б — (25)

линейной функции. Тогда зависимость K_2 от T запишется в следующем виде [13—15]:

$$K_2 = m + \frac{n}{T}, \quad (11)$$

где m и n — эмпирические константы. Подстановка уравнения (11) вместо (6) в уравнение (4) значительно расширяет область применимости уравнения (10).

Примеры расчетов зависимости a от p и T с помощью уравнений (9) и (10) [с учетом уравнения (11)] показаны на рис. 1 и 2. Расчитанные изотермы близки к экспериментальным.

Применение других форм уравнения состояния адсорбированного вещества для описания зависимости a от p и T

Кроме уравнения (5) для вывода уравнений адсорбционного равновесия могут быть применены также другие уравнения состояния адсорбата. Так, например, зависимость как неспецифической, так и специфической адсорбции цеолитами от p и T может быть описана методом, предложенным Баррером и Рисом [21], в основе которого лежит следующее уравнение трехмерного состояния [30]:

$$\left(p + \frac{a}{V^2} + \frac{a'}{V^3}\right) \left(V - b - \frac{b'}{V}\right) = RT. \quad (12)$$

Чтобы уравнение (12) было применимо для описания состояния вещества в полостях цеолита, в него вводились поправки [21], учитывающие изме-

нение координационного числа и энтропии адсорбата по сравнению с жидким состоянием. Рассчитанные этим методом изотермы адсорбции азота и аргона цеолитами различных катионных форм согласуются с экспериментом до $\theta \approx 0,3$ [21, 27].

Уравнение равновесия можно получить на основании уравнения состояния двумерного слоя в вириальной форме.

$$\pi = RTa + b_1a^2 + b_2a^3 + \dots, \quad (13)$$

где π — поверхностное давление; b_1, b_2, \dots — вириальные коэффициенты. При подстановке уравнения (13) в адсорбционное уравнение Гиббса получается уравнение изотермы адсорбции [12]

$$p = a \exp(C_1 + C_2a + C_3a^2 + \dots). \quad (14)$$

Уравнение вида (14) может быть получено также с помощью термодинамической теории растворов, если цеолит рассматривать в качестве растворителя [11].

Специфическая мономолекулярная локализованная адсорбция

Уравнения (1) — (4) хорошо описывают зависимость a от p и T для неспецифической адсорбции любых молекул на достаточно однородной поверхности неспецифического адсорбента — графитированной сажи, а также для неспецифической адсорбции молекул группы A на поверхности каналов цеолита, которая по отношению к молекулам группы A является также достаточно однородной. Однако поверхность цеолитов может оказаться неоднородной по отношению к адсорбции молекул группы B , способных к специфическим взаимодействиям с обменными катионами [20, 31, 32]. Кроме этого, такие молекулы в сильном электростатическом поле поверхности могут отталкиваться. Оба эти фактора приводят с ростом θ к отклонениям от закона Генри, противоположным тем, которые наблюдаются при взаимном притяжении адсорбированных молекул в монослое; изотермы адсорбции выпуклы к оси a , а теплота адсорбции уменьшается с заполнением. Если это уменьшение невелико и его можно аппроксимировать уравнением

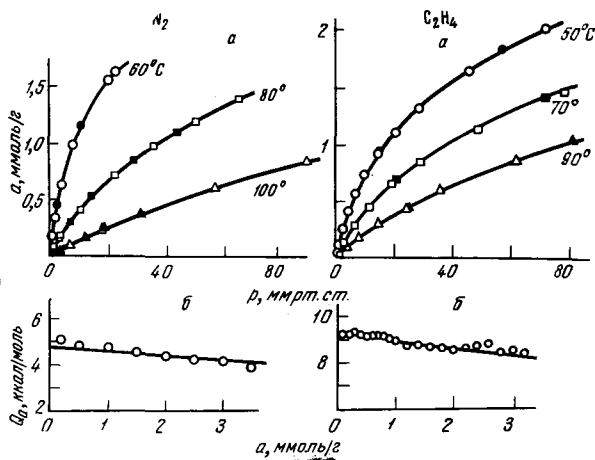
$$Q = Q_1 - Q_2\theta \quad (15)$$

[где Q_1 (теплота адсорбции при $\theta = 0$) и Q_2 — константы], то зависимость адсорбции от p и T может быть выражена с помощью уравнения Брунауэра, Лоу и Кинена [10]

$$p = \frac{\theta}{A_1 [\exp(Q_1 - Q_2\theta)/RT] (1 - \theta)}; \quad \theta = \frac{a}{a_m}, \quad (16)$$

которое при малых θ обращается в уравнение Генри. Все четыре константы Q_1, Q_2, A_1 и a_m могут быть определены из экспериментальных значений a при разных p и T при допущении, что они не зависят от T . Кроме того, величины Q_1 и Q_2 можно определить из линейной зависимости экспериментальных значений Q от θ , а A_1 и a_m — из одной изотермы адсорбции.

С помощью уравнения (16) была найдена зависимость a от p и T для адсорбции азота и этилена цеолитом NaX [33]. Рассчитанные и экспериментальные величины (рис. 3) совпадают для этилена до $\theta \approx 0,8$, а для азота до $\theta \approx 0,6$. Из рис. 3 видно также, что зависимость Q от θ в обоих случаях близка к линейной.



Р и с. 3. Изотермы адсорбции (а) и теплоты адсорбции (б) азота и этилена на цеолите NaX

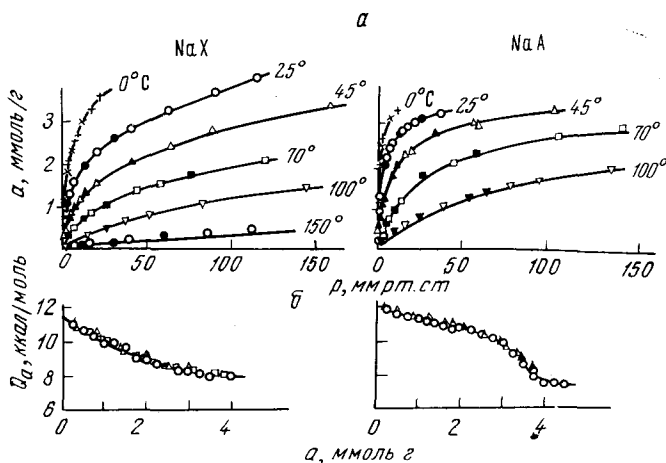
Точки — эксперимент; темные точки — десорбция; линии вычислены по уравнениям: а — (16), б — (15)

Часто, однако, зависимость Q от θ имеет более сложный вид. В некоторых случаях [12] эта зависимость удовлетворительно описывается многочленом вида

$$Q = Q_1 + Q_2 a + Q_3 a^2 + \dots, \quad (17)$$

где Q_1 — теплота адсорбции при $\theta = 0$, а константы $Q_2, Q_3 \dots$ отражают как взаимодействие адсорбат — адсорбат, так и неравноценность различных мест на поверхности. При допущении независимости $Q_1, Q_2, Q_3 \dots$ от T соответствующее уравнение равновесия имеет следующий вид [12]:

$$p = a \exp(B_1 + B_2 a + B_3 a^2 + \dots) \exp\left(-\frac{Q_1 + Q_2 a + Q_3 a^2 + \dots}{RT}\right). \quad (18)$$



Р и с. 4. Изотермы адсорбции (а) и теплоты адсорбции (б) CO_2 на цеолитах NaX и NaA

Точки — эксперимент; темные точки — десорбция; линии вычислены по уравнениям: а — (18), б — (17)

Уравнение (18) вытекает из уравнения (14) при

$$C_1 = B_1 - \frac{Q_1}{RT}, \quad C_2 = B_2 - \frac{Q_2}{RT}, \quad C_3 = B_3 - \frac{Q_3}{RT}, \dots \quad (19)$$

Константы $Q_2, Q_3 \dots$ могут отражать как влияние притяжений адсорбат—адсорбат, так и влияние неоднородности поверхности адсорбента, поэтому уравнение (18) способно описать зависимость a от p и T как на однородной, так и на неоднородной поверхности.

В качестве примера рассмотрим применение уравнений (14), (17) и (18) к адсорбции CO_2 цеолитами, поверхность которых в данном случае неоднородна, так как адсорбирует CO_2 специфически. Уравнение (17) с тремя константами Q_1, Q_2 и Q_3 хорошо описывает измеренную в калориметре зависимость Q от θ при адсорбции CO_2 цеолитами NaA и NaX (рис. 4), а уравнение (14) с тремя константами C_1, C_2 и C_3 — соответствующие экспериментальные изотермы адсорбции (до $a = 3,5 \div 4,0$ ммоль/г) [12]. Определив из экспериментальных данных константы Q_1, Q_2 и Q_3 по уравнению (17) и константы C_1, C_2 и C_3 по уравнению (14), можно найти по формулам (19) константы B_1, B_2 и B_3 и рассчитать зависимость a от p и T по уравнению (18) (см. рис. 4). Уравнение (18) хорошо описывает опытные данные.

Полимолекулярная адсорбция

Наиболее распространенным подходом к описанию полимолекулярной адсорбции на однородных поверхностях является теория БЭТ. Однако она предполагает отсутствие взаимодействий адсорбат — адсорбат, и поэтому уравнение БЭТ обычно не может описать волнообразные изотермы адсорбции, обращенные выпуклостью к оси p при малых θ и проходящие точку перегиба с ростом заполнения первого слоя.

Такие изотермы могут быть описаны уравнениями полимолекулярной адсорбции, полученными на основе объединения моделей мономолекулярной адсорбции, из которых вытекают уравнения (3) и (4), с простейшим описанием полимолекулярной адсорбции паров по модели БЭТ. При постоянной T распределение молекул между первым слоем и последующими при общем заполнении θ определяется следующими выражениями [5]:

$$\theta' = \theta(1 - h) \text{ и } \theta^{(i)} = \theta h, \quad (20)$$

где θ' — заполнение монослоя; $\theta^{(i)}$ — заполнение всех последующих слоев, кроме первого; h — относительное давление пара. При этом из уравнений (3) и (4) вытекают соответствующие уравнения полимолекулярной адсорбции Киселева и Пошкуса [5] и Хилла [6], приближенно учитывающие взаимодействия адсорбат — адсорбат в первом слое. С учетом зависимости констант равновесия от T на основе выражений (6), (7) и (8) эти уравнения имеют вид [5, 6]:

$$h = \frac{\theta(1 - h)^2}{A'_1(\exp[(Q - L)/RT]) [1 - \theta(1 - h)] [1 + \theta(1 - h) A_n \exp(Q_n/RT)]};$$

$$\theta = a/a_m \quad (21)$$

и

$$h = \frac{\theta(1 - h)^2}{A'_1(\exp[(Q - L)/RT]) [1 - \theta(1 - h)]} \times$$

$$\times \exp \left[\frac{\theta(1 - h)}{1 - \theta(1 - h)} - (n/T)\theta(1 - h) \right]; \quad \theta = a/a_m, \quad (22)$$

где L — теплота конденсации; A_1' — энтропийный множитель при выборе состояния жидкости в качестве стандартного. Уравнение (21) удовлетворительно описывает, например, адсорбцию n -гексана на графитированной термической саже [34], а уравнение (22) — нелокализованную адсорбцию выше и ниже критической температуры двумерного состояния T_{2C} , например изотерму адсорбции аммиака при -79°C [17]. Уравнения (21) и (22) позволяют рассчитать зависимость θ от h и T . Эти уравнения применяются ниже для вывода зависимости Q от θ , а также зависимости теплоемкости адсорбированного вещества от заполнения.

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ ОТ ЗАПОЛНЕНИЯ

Мономолекулярная адсорбция

Так как для изостерической теплоты адсорбции Q при постоянной величине адсорбции a или θ (при допущении независимости a_m от T) справедливо выражение

$$\left[\frac{\partial \ln p}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_\theta = Q/R, \quad (23)$$

то дифференцированием по температуре уравнения, выражающего зависимость θ от p и T , можно получить зависимость Q от θ . Зависимость Q от θ особенно легко получается в предположении, что теплота адсорбции Q_1 при $\theta = 0$ не зависит от T . Уравнение (9) в этом случае [13, 14] дает:

$$Q = Q_1 + \frac{A_n Q_n \theta \exp(Q_n/RT)}{1 + A_n \theta \exp(Q_n/RT)}. \quad (24)$$

Уравнение (10) приводит к линейной форме зависимости Q от θ [7, 13, 14]

$$Q = Q_1 + nR\theta. \quad (25)$$

В обоих случаях получается рост Q с увеличением θ . Рассчитанные по уравнениям (24) и (25) зависимости Q от θ для адсорбции этана на графитированной саже [14] и адсорбции ксенона цеолитом LiX [15] на рис. 1 и 2 сопоставлены с экспериментальными данными.

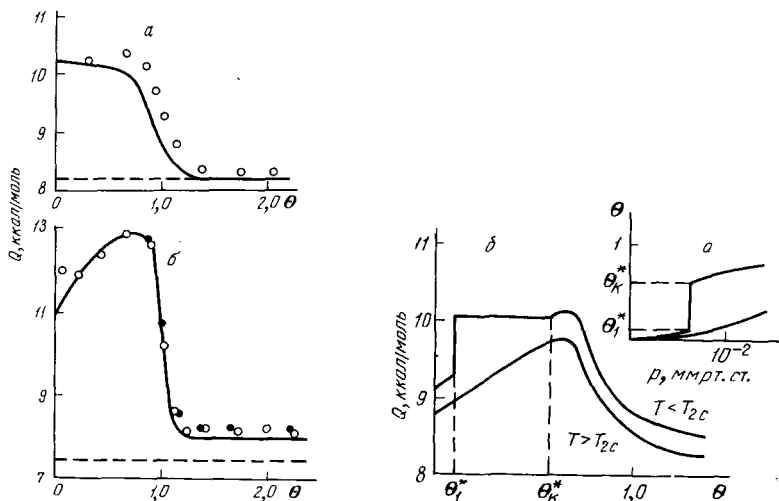
Полимолекулярная адсорбция

Сопоставление вычисленной зависимости Q от θ (или от h) с экспериментом надежнее проводить с учетом полимолекулярной адсорбции. Хилл [35] статистическим путем получил следующую зависимость Q от h для модели БЭТ, т. е. без учета взаимодействий адсорбат — адсорбат:

$$Q = Q_1 - (Q_1 - L) \frac{2h + (K_1 - 2)h^2}{1 + (K_1 - 1)h^2}. \quad (26)$$

При $h = 1$ значение Q , по выражению (26), равно L , т. е. теплоте конденсации нормальной жидкости. Этот предел хорошо подтверждается многочисленными измерениями теплоты адсорбции на однородных непористых адсорбентах (рис. 5).

Учет взаимодействия адсорбат — адсорбат в первом слое, использованный в уравнениях (3) и (4), применительно к полимолекулярной ад-



Р и с. 5. Теплота адсорбции бензола (а) и *n*-гексана (б) на графитированной термической саже

Сплошные линии рассчитаны по (26) и (27); точки — эксперимент; темные точки — десорбция; пунктир — теплота конденсации

Р и с. 6. Изотермы адсорбции (а) и теплота адсорбции (б) CCl_4 на графитированной саже (выше и ниже T_{2c}), рассчитанные по уравнениям (28) и (29)

сорбции [см. уравнения (21) и (22)] приводит к выражениям зависимости Q от h , получаемым дифференцированием уравнений (21) и (22) по T при постоянном θ . Для модели Киселева локализованной адсорбции в первом слое зависимость Q от h и θ имеет следующий вид [36]:

$$\begin{aligned} (Q - L) \left\{ \frac{1+h}{1-h} (1 + K_n \theta') + \theta h \frac{[1 + K_n (2\theta' - 1)]}{1 - \theta'} \right\} = \\ = Q_1 - L + (Q_2 - L) K_n \theta^2, \end{aligned} \quad (27)$$

где K_n — константа взаимодействия адсорбат — адсорбат, Q_2 — теплота адсорбции в плотном монослое. При $K_n = 0$ уравнение (27) переходит в (26). Уравнение (27) хорошо передает зависимость Q от θ и h (рис. 5). Имеющееся расхождение при малых θ определяется остаточной неоднородностью поверхности сажи.

Величина Q , по модели Хилла нелокализованной адсорбции в первом слое [уравнение состояния (5) и соответствующее уравнение полимолекулярной адсорбции (22)], имеет различную зависимость от θ при разных T , так как ниже T_{2c} адсорбция сопровождается двумерной конденсацией (вертикальный участок изотермы, см. рис. 6). Дифференцирование уравнения (22) по T при постоянном θ при допущении независимости a_2 и b_2 от T приводит к следующему выражению [37]:

$$(Q - L) \left\{ 1 + \frac{h}{1-h} \left[1 + \frac{1}{(1-\theta')^2} \right] - \frac{2a_2}{b_2 R T} \theta h \right\} = Q - L + 2a_2 \theta' / b_2. \quad (28)$$

Это выражение применимо как выше, так и ниже T_{2c} при заполнении ниже и выше области двумерной конденсации. В области двумерной конденсации адсорбция происходит при постоянных p или h и $\pi = \pi^*$ (здесь π^* — давление насыщенного двумерного пара). В [37] показано, что

в этой области Q не зависит от θ и определяется выражением

$$Q = \left(Q_1^* - L^* \frac{\theta_K^*}{\theta_K^* - \theta_1^*} \right) (1 - h^*) + Lh^*, \quad (29)$$

где Q_1^* — теплота адсорбции двумерного насыщенного пара, определяемая из выражения (28) при $h = h^*$; L^* — теплота двумерной конденсации; θ_1^* и θ_K^* — величины заполнения поверхности только насыщенным двумерным паром и, соответственно, только двумерным конденсатом (см. рис. 6). В [37] показано далее, что при $h \ll 1$

$$L^* \approx \frac{2a_2}{b_2} \frac{(\theta_K^* - \theta_1^*)^2}{\theta_K^*}. \quad (30)$$

Величины θ_1^* и θ_K^* изменяются с температурой. При $T = T_{2c}$ $\theta_1^* = \theta_K^*$ и по (30) $L^* = 0$. При $T \ll T_{2c}$ $\theta_1^* \ll \theta_K^*$; $\theta_1^* \rightarrow 1$ и $L^* \rightarrow 2a_2/b_2$. На рис. 6, б приведены результаты расчета [37] зависимости Q от θ для нелокализованной адсорбции четыреххлористого углерода на поверхности графитированной сажи при $T > T_{2c}$ и $T < T_{2c}$, по данным [8]. На этой кривой при насыщении двумерного пара (т. е. в интервале от θ_1^* до θ_K^*) имеется скачок, вызванный выделением теплоты двумерной конденсации.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПРИ ИЗОСТЕРИЧЕСКОМ НАГРЕВАНИИ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ АДсорБАТА

При изостерическом нагревании адсорбционной системы (при постоянном θ) возможны различные переходы молекул с мест с большим потенциалом к местам с малым потенциалом и обратно. В частности, в простейшей модели полимолекулярной адсорбции БЭТ предполагаются два различных уровня потенциальной энергии — для первого слоя и для последующих. При изостерическом нагревании изменение заполнения первого слоя

$$\left(\frac{\partial \theta'}{\partial T} \right)_\theta = - \frac{(Q - L) h}{RT^2}. \quad (31)$$

Отсюда следует, что при $Q > L$ величина θ' с ростом T уменьшается, а число молекул в последующих слоях увеличивается. Так как $\theta = \theta' + \theta^{(l)}$, то

$$\left(\frac{\partial \theta'}{\partial T} \right)_\theta = - \left(\frac{\partial \theta^{(l)}}{\partial T} \right)_\theta. \quad (32)$$

В адсорбционных системах молекулярные переходы такого типа возникают во всех случаях, когда имеются области с различными уровнями потенциальной энергии, особенно для систем с неоднородной поверхностью. Эти молекулярные переходы связаны с поглощением тепла при изостерическом нагревании и вносят существенный вклад в теплоемкость адсорбата.

Интегральная молярная теплоемкость адсорбированного вещества

$$c_m = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_\theta, \quad (33)$$

где U_m — интегральная молярная внутренняя энергия адсорбированного вещества. c_m связана с дифференциальной молярной теплоемкостью c_a

следующим выражением (при постоянной a_m):

$$c_a = c_m + \left(\frac{\partial c_m}{\partial \theta} \right) \theta. \quad (34)$$

Она может быть найдена из зависимости Q от T , выражаемой законом Кирхгоффа

$$c_a = c_g - \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{\theta}, \quad (35)$$

где c_g — теплоемкость адсорбата в газовой фазе.

Значение U_m определяется суммой внутренних энергий долей адсорбата, находящегося в различных состояниях. При этом предполагается, что мольная внутренняя энергия адсорбата в каждом рассматриваемом состоянии зависит только от T и не зависит от количества адсорбированного вещества.

Для модели локализованной адсорбции БЭТ

$$U_m = \frac{U_1 \theta'}{\theta} + \frac{U^{(l)} \theta^{(l)}}{\theta}, \quad (36)$$

где U_1 — внутренняя энергия адсорбата в первом слое, $U^{(l)}$ — внутренняя энергия в последующих слоях. С учетом (20)

$$U_m = U^1 (1 - h) + U^{(l)} h. \quad (37)$$

Из выражений (33) и (37) получается следующая зависимость c_m адсорбата от h (а, следовательно, и от θ) для модели БЭТ:

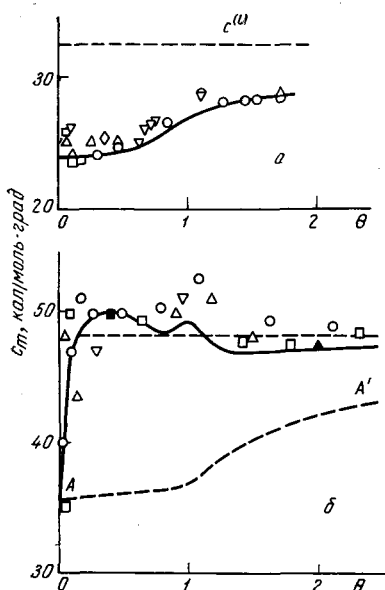
$$c_m = c_1 (1 - h) + c^{(l)} h + (Q_1 - L) \frac{(Q - L) h}{RT^2}, \quad (38)$$

где c_1 — теплоемкость адсорбата в виде единичных, не взаимодействующих друг с другом комплексов в первом слое; $c^{(l)}$ — теплоемкость адсорбированного вещества в последующих слоях, принимаемая в соответствии с допущениями модели БЭТ равной теплоемкости нормальной жидкости. Последний член в уравнении (38) представляет вклад в теплоемкость адсорбированного вещества теплоты перехода молекул при нагревании из первого слоя во второй и последующие. Величина его проходит через максимум в области образования плотного монослоя.

Из выражений (38) и (26) следует, что при $h = 1$ $Q = L$ и c_m становится равным $c^{(l)}$, т. е. равным теплоемкости нормальной жидкости. Калориметрические измерения теплоемкости адсорбционных непористых систем при больших h указывают на то, что в этом случае теплоемкость адсорбата действительно мало отличается от $c^{(l)}$ [38]. При $h \rightarrow 0$, c_m близка к c_1 , значение которой может быть получено молекулярно-статистическим расчетом. Такой расчет был проведен для ряда молекул, в том числе и для бензола, адсорбированного на базисной грани графита. При некоторых допущениях расчет дал значение c_1 , равное $24 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ [1]. На рис. 7 вычисленная по выражению (38) зависимость c_m от θ для бензола на графитированной саже сопоставлена с экспериментальными данными. Наблюдается хорошее согласие между вычисленными и измеренными калориметрическими значениями c_m [38].

Учет взаимодействия адсорбат — адсорбат в первом слое по модели Киселева [см. уравнение (9)] при получении выражения для c_m сделан в [36]. Для этой модели

$$U_m = \left(\frac{U_1}{1 + K_n \theta'} + \frac{U_2 K_n \theta'}{1 + K_n \theta'} \right) (1 - h) + U^{(l)} h, \quad (39)$$



Р и с. 7. Теплоемкость бензола (а) и *n*-гексана (б), адсорбированных графитированной сажой при различных θ

Точки — эксперимент; сплошные линии рассчитаны соответственно по выражениям (38) и (40); пунктирные прямые линии — теплоемкости нормальной жидкости, пунктирная кривая AA' — значения c_m с учетом только трех первых членов в уравнении (40)

где U_2 — мольная внутренняя энергия молекул в кратных комплексах первого слоя, принимаемая независимой от θ . Дифференцируя уравнение (39) по T при постоянном θ и используя выражение

$$\frac{d \ln K_n}{dT} = \frac{(Q_1 - Q_2)}{RT^2},$$

где Q_2 — теплота адсорбции в виде кратных комплексов в первом слое, получаем зависимость c_m от θ и h с учетом взаимодействия адсорбат — адсорбат в первом слое:

$$c_m = \frac{c_1(1-h)}{1+K_n\theta'} + \frac{c_2K_n\theta'(1-h)'}{1+K_n\theta'} + c^{(l)}h + \frac{(Q_2 - Q_1)^2}{RT^2} \frac{K_n\theta'(1-h)}{(1+K_n\theta')^2} + \frac{(Q-L)(Q_1-L)}{RT^2} \frac{K_n\theta'(K_n\theta'+2)h}{(1+K_n\theta')^2} + \frac{(Q-L)(Q_1-L)h}{RT^2}. \quad (40)$$

Первые три члена уравнения (40) выражают вклад в теплоемкость адсорбата теплоемкостей единичных и кратных комплексов первого слоя и последующих; последние же три члена выражают соответственно вклады следующих молекулярных переходов: 1) кратные комплексы первого слоя \rightarrow единичные комплексы первого слоя; 2) единичные комплексы первого слоя \rightarrow последующие слои и 3) кратные комплексы первого слоя \rightarrow последующие слои. При $K_n = 0$ выражение (40) переходит в (38). На рис. 7 измеренные калориметрические величины c_m *n*-гексана, адсорбированного графитированной термической сажой, сопоставлены с вычисленными по уравнению (40) значениями теплоемкости. Эта зависимость в отличие от соответствующей зависимости для бензола (см. рис. 7) характеризуется значительным вкладом в теплоемкость теплоты диссоциации кратных комплексов первого слоя при изостерическом нагревании системы. Из рис. 7 видно, что выражение (40) с учетом сделанных допущений удовлетворительно передает зависимость c_m от θ .

Модель Хилла для нелокализованной адсорбции предполагает несколько состояний адсорбированного вещества в монослое, определяемых

температурой (см. [8]). Выше T_{2c} на поверхности адсорбента имеется двумерный реальный газ. С учетом полимолекулярной адсорбции по БЭТ

$$U_m = \left[U_0 - \left(\frac{a_2}{b_2} \right) \theta \right] (1 - h) + U^{(l)} h, \quad (41)$$

где U_0 — внутренняя энергия адсорбата при $\theta = 0$ (a_2 и b_2 приняты не зависящими от T). Дифференцирование выражения (41) по T при постоянном θ приводит к следующей зависимости c_m от h (а, следовательно, и от θ) [37];

$$c_m = c_1(1 - h) + c^{(l)}h + \frac{(Q' - L)(Q - L)h}{RT^2}, \quad (42)$$

где Q' — теплота адсорбции в первом слое [уравнение (25)]. Эта зависимость по форме аналогична зависимости (38) c_m от h для локализованной адсорбции по модели БЭТ, так как изостерическое нагревание системы не вызывает в этом случае молекулярных переходов внутри первого слоя. При $T < T_{2c}$ в области двумерной конденсации на поверхности адсорбента существует двумерный конденсат в равновесии с насыщенным двумерным паром. В [37] получено следующее выражение для этой области:

$$\begin{aligned} c_m = c_1(1 - h) \frac{\theta_K^* (\theta_K^* - \theta')}{\theta' (\theta_K^* - \theta_1^*)} + c_K(1 - h) \frac{\theta_K^* (\theta' - \theta_1^*)}{\theta' (\theta_K^* - \theta_1^*)} + c^{(l)}h + \\ + \frac{\theta_1^* (\theta_K^* - \theta')}{\theta' (\theta_K^* - \theta_1^*)} \frac{L^* (L^* - RT)}{RT^2} + \frac{\theta_1^* (\theta_K^* - \theta')}{\theta' (\theta_K^* - \theta_1^*)} \frac{(Q - L) L^* \theta h}{(\theta' - \theta_1^*) RT^2} + \\ + \frac{(Q_1 - L)(Q - L)h}{RT^2}. \end{aligned} \quad (43)$$

Здесь c_1 — теплоемкость двумерного пара; c_K — теплоемкость двумерного конденсата. Четвертый член в правой части выражения (43) представляет теплоту перехода адсорбата из двумерного конденсата в двумерный пар, два последних члена выражают вклад в теплоемкость адсорбата теплоты перехода их молекул из первого слоя во второй и последующие. При $\theta' = \theta_K$, т. е. после завершения двумерной конденсации, из выражения (43) следует, что

$$c_m = c_K(1 - h) + c^{(l)}h + \frac{(Q_1 - L)(Q - L)h}{RT^2}. \quad (44)$$

Сопоставление выражений c_m для различных моделей адсорбции в первом слое показывает, что зависимости c_m от h для локализованной адсорбции без взаимодействий адсорбат — адсорбат и нелокализованной адсорбции выше двумерной критической температуры описываются идентичными выражениями, характерными для «однофазных» систем. Появление ассоциированных молекул в виде локализованных кратных комплексов или в виде двумерного конденсата в равновесии с единичными молекулами делает адсорбат в первом слое микро- или макромногофазным, что вызывает появление максимумов на кривой зависимости c_m от h .

Вычисление теплот адсорбции и теплоемкостей адсорбата из уравнений равновесия (изотерм адсорбции), например, из уравнений (21) и (22), требует определений первой и, соответственно, второй изостерической производной, что связано с неизбежными погрешностями. Поэтому наиболее целесообразным путем исследования термодинамического состояния адсорбата является путь прямых измерений самой адсорбции при разных давлениях газа, теплоты адсорбции и теплоемкости адсорбционной системы при разных величинах адсорбции.

Л и т е р а т у р а

1. Д. П. Пошкус. Настоящий сборник, стр. 9.
2. П. Бройер, А. А. Лопаткин. Настоящий сборник, стр. 23.
3. J. R. Lacher. Proc. Cambridge Phil. Soc., 33, 518 (1937).
4. Р. Фаулер, Э. Гуггенгейм. Статистическая термодинамика. М., ИЛ, 1949.
5. А. В. Киселев. Докл. АН СССР, 117, 1093 (1957); Коллоидн. ж., 20, 338 (1958); А. В. Киселев, Д. П. Пошкус. Изв. СССР, ОХН, 1958, 520.
6. T. L. Hill. J. Chem. Phys., 14, 441 (1946).
7. Я. де-Бур. Динамический характер адсорбции. М., ИЛ, 1962.
8. S. Ross, J. P. Olivier. On Physical Adsorption. N. Y.—London — Sydney, Intersci. Publish., 1964.
9. S. Ross, W. Winkler. J. Colloid. Sci., 10, 330 (1955).
10. S. Brunauer, K. S. Love, R. G. Keenan. J. Amer. Chem. Soc., 64, 751 (1942).
11. R. M. Barrer, B. Coughlan. Сб. «Molecular. Sieves». London, 1968, p. 233.
12. N. N. Avgul, B. G. Aristov, G. I. Berezin, A. V. Kiselev, L. Ja. Kurdjukova, V. A. Sinitzyn. Сб. «Molecular Sieves». London, 1968, p. 250.
13. А. Г. Безус, А. В. Киселев. Ж. физ. химии, 41, 2224 (1967).
14. А. Г. Безус, В. П. Древинг, А. В. Киселев. Ж. физ. химии, 41, 2937 (1967).
15. B. G. Aristov, W. Bosachek, A. V. Kiselev. Trans. Faraday Soc., 63, 2057 (1967).
16. R. M. Barrer, L. V. C. Rees. Trans. Faraday Soc., 57, 999 (1961).
17. Р. А. Биби, А. В. Киселев, Н. В. Ковалева, Р. Ф. Тизон, Д. М. Холмс. Ж. физ. химии, 38, 708, 939 (1964).
18. А. В. Киселев. Ж. физ. химии, 38, 2753 (1964); Discuss. Faraday Soc., 40, 205 (1963).
19. А. Г. Безус, В. П. Древинг, А. В. Киселев. Ж. физ. химии, 38, 59, 947, 2924 (1964).
20. А. Г. Безус, А. В. Киселев. Ж. физ. химии, 40, 1773 (1966).
21. R. M. Barrer, L. V. C. Rees. Trans. Faraday Soc., 55, 992 (1959).
22. А. А. Исириджян, А. В. Киселев. Ж. физ. химии, 37, 1776, (1963); J. Phys. Chem., 66, 210 (1962).
23. О. М. Джигит, Л. Г. Гаркавенко, А. В. Киселев, К. Н. Микос. Ж. физ. химии, 41, 244 (1967).
24. W. Schirmer, G. Fiedrich, A. Grossman, H. Stach. Сб. «Molecular Sieves». London, 1968. 8, p. 276.
25. R. M. Barrer, R. M. Gibbons. Trans. Faraday Soc., 59, 2875 (1963).
26. L. V. Rees, C. J. Williams. Trans. Faraday Soc., 60, 1973 (1964).
27. R. M. Barrer. Non-Stoichiometric Compounds, Chapter 6, N. Y., Academic Press, 1963, p. 309.
28. R. M. Barrer, W. J. Stuart. J. Chem. Soc., 1956, 3307.
29. Б. Г. Аристов, А. В. Киселев. Ж. физ. химии, 41, 3133 (1967).
30. J. O. Hirschfelder, R. J. Buchler, H. A. McGee, J. R. Sutton. Ind. Eng. Chem., 50, 375 (1958).
31. А. В. Киселев. Ж. физ. химии, 41, 2470 (1967).
32. А. Г. Безус, А. В. Киселев, Э. Седлачек. Ж. физ. химии, 43, 1223 (1969).
33. Б. Г. Аристов, А. Г. Безус, А. В. Киселев. Ж. физ. химии, 41, 3137 (1967).
34. А. В. Киселев, Н. В. Ковалева, В. А. Синицын, Е. В. Храпова. Коллоидн. ж., 20, 444 (1958).
35. T. L. Hill. J. Chem. Phys., 17, 520 (1949).
36. Г. И. Березин, А. В. Киселев. Ж. физ. химии, 42, 1987 (1968).
37. Г. И. Березин, А. В. Киселев. Ж. физ. химии, 43, 1228 (1969).
38. Г. И. Березин, А. В. Киселев, В. А. Синицын. Ж. физ. химии, 41, 926 (1967).

АДСОРБЦИЯ В МИКРОПОРАХ

Б. П. БЕРИНГ, Е. Г. ЖУКОВСКАЯ, В. Х. РАХМУКОВ,
В. В. СЕРПИНСКИЙ

Институт физической химии АН СССР, Москва

Изложение проблемы физической адсорбции газов в микропорах целесообразно начать с определения понятия «микропоры» и с рассмотрения вопроса о специфических особенностях этого случая адсорбции, позволяющих описывать адсорбцию в микропорах как явление *sui generis*.

В наших предыдущих публикациях, посвященных этой проблеме [1, 2], мы определяли микропоры как пустоты в твердом теле, характеризующиеся линейными размерами меньшими, чем 10—15 Å. Несмотря на то, что подобное определение позволяло легко составить интуитивное представление о таких порах, оно вызывало ряд серьезных возражений. Во-первых, оно было связано с необходимостью хотя бы мысленно индивидуализировать в общей пористой системе отдельную пору, что, по-видимому, по меньшей мере затруднительно (эту трудность особенно подчеркивал Радужкевич [3]); во-вторых, понятие «линейные размеры» невольно побуждало к созданию каких-либо геометрических моделей микропор; наконец, в-третьих, само это определение не содержало непосредственных указаний на специфику адсорбции в таких порах. С логической точки зрения подобная неопределенность и ссылка на интуицию при определении важнейших понятий не может считаться удовлетворительной основой теории. Мы дадим поэтому другое определение понятия «микропористая структура».

Если распределение значений адсорбционных потенциалов внутри объема пустот (пор) твердого тела таково, что, во-первых, минимальное значение потенциала ψ_{\min} обеспечивает в соответствующем элементе адсорбционного объема существенное повышение концентрации адсорбата по сравнению с равновесной объемной фазой и, во-вторых, концентрации адсорбата в элементах объема с максимальным (ψ_{\max}) и минимальным (ψ_{\min}) значениями адсорбционного потенциала суть величины одного порядка, то такую пористую структуру мы будем называть микропористой структурой, а соответствующие области адсорбционного пространства — микропорами.

Эти условия могут быть записаны в виде следующих двух неравенств:

$$\psi_{\min} \geq n_1 kT, \quad \psi_{\max} - \psi_{\min} \leq n_2 kT.$$

Указать точные значения n_1 и n_2 , конечно, невозможно, но, по-видимому, оба они заключены где-то в интервале от 2 до 4.

В приведенном определении мы предполагаем, что весь объем пустот в твердом теле (адсорбенте) удовлетворяет сформулированным условиям. Такое твердое тело мы будем называть микропористым адсорбентом. В реальном твердом теле только часть объема пор может удовлетворять этому условию. В данном случае мы будем говорить об адсорбентах со смешанной пористостью, содержащих наряду с микропорами также и другие типы пор.

Сформулированное энергетическое (а не чисто геометрическое) определение микропор непосредственно содержит прямое указание на важнейшую особенность адсорбции в таких порах. Весь объем микропор, а не только слой, прилегающий к «стенкам» пор (к периферическим атомам твердого тела), участвует в адсорбции газов. Адсорбция происходит не путем образования последовательных адсорбционных слоев, а путем распределения адсорбированного вещества по всему объему микропор («объемное заполнение»). Более того, само понятие поверхности микропор теряет физический смысл [4].

На основании того, что известно современной физике о зависимости сил межмолекулярных взаимодействий от расстояний, приведенная формулировка эквивалентна следующему геометрическому представлению о микропорах (в предположении, что адсорбция вызывается вандерваальсовыми силами).

Рассечем пористое тело некоторой плоскостью. Введем для нее величину λ , которую будем называть характеристической длиной, определяемую соотношением $\lambda = 2\sigma/\pi$, где σ — суммарная площадь пересечения плоскости с пустотами в твердом теле, π — периметр этой площади (этот периметр не обязательно является непрерывной линией). Мы будем называть пористую структуру микропористой, если для данного твердого тела существует секущая плоскость, для которой характеристическая длина меньше $\sim 10 \text{ \AA}$. Очевидно, что если рассматривать геометрические модели пор, то λ в каждом случае приобретает простой геометрический смысл. Например, для цилиндрических пор характеристическая длина равна радиусу, для щели между бесконечными параллельными стенками λ равна ширине щели и т. д.

Несмотря на некоторую непривычность приведенная формулировка представляется нам вполне рациональной. В самом деле, мы выделяем микропоры как особую разновидность пор не вообще, а именно для описания особого типа физической адсорбции.

Хотя наша статья посвящена только адсорбции в микропорах, целесообразно отметить, что введенная нами характеристическая длина λ позволяет провести классификацию пор по разным типам. Мы будем называть пористую структуру мезопористой (промежуточно пористой), если характеристическая длина λ удовлетворяет условию $15 \text{ \AA} \leq \lambda < 500\text{—}1000 \text{ \AA}$. (В литературе вместо предлагаемого нами термина «мезопоры» этот тип пор часто называют переходными порами.) Наконец, если $\lambda > 500\text{—}1000 \text{ \AA}$, то соответствующую пористую структуру мы будем называть макропористой, а сами поры — макропорами. В работе [1] приведены аргументы, позволяющие считать выбранные границы целесообразными, так как они соответствуют границам между различными механизмами сорбционных явлений (см. также [4]).

Если проследить развитие наших представлений об адсорбции в микропорах, то исторически корни этих представлений лежат в так называемой потенциальной теории адсорбции М. Поляни.

Однако во многих отношениях современные представления так далеко отошли от взглядов Поляни, что связь с этой теорией почти утрачена, а в некоторых аспектах современной теории эта связь полностью отсутствует.

В самом деле, основной физической образ теории Поляни — семейство эквипотенциальных поверхностей, приблизительно параллельных друг другу и поверхности адсорбента, очевидно, эквивалентен представлению о послойном механизме заполнения адсорбционного объема. Мы уже указывали выше, что в отличие от этого, по современным взглядам, последовательные адсорбционные слои в микропорах не образуются, а при

адсорбции происходит объемное заполнение адсорбционного пространства, т. е. всего объема микропор.

В теории Поляни принималось, что адсорбированное вещество может быть отождествлено с нормальной жидкой фазой, характеризующейся среди других свойств нормальным значением давления насыщенного пара p_s . Это представление совершенно чуждо современным взглядам. Адсорбированное вещество рассматривается как особая фаза, которая, в частности, может даже не быть конденсированной фазой.

Важнейшая величина в потенциальной теории $\varepsilon = RT \ln(p_s/p)$ интерпретировалась в соответствии со сказанным выше как адсорбционный потенциал. Другими словами, при этом считалось, что p есть давление адсорбата в равновесной газовой фазе, а p_s — давление внутри пор, непосредственно вблизи той эквипотенциальной поверхности, у которой происходит конденсация адсорбата (по этому поводу см., например, [5]). Хотя в некоторых аспектах современной теории объемного заполнения микропор также фигурирует величина $\Delta G = -\varepsilon = -RT \ln(p_s/p)$, совпадающая (с точностью до знака) с адсорбционным потенциалом Поляни, но физический смысл этой величины совершенно иной. Для термодинамического описания адсорбционной фазы при некоторой температуре T выбирается в качестве стандартного состояния (уровня отсчета) состояние нормальной жидкой фазы адсорбата при той же температуре. В этом случае величина ε равна дифференциальной мольной работе при переходе 1 моля адсорбата из состояния нормальной жидкости в адсорбированное состояние при неизменной температуре. Другими словами, $-\varepsilon$ равно изменению свободной энтальпии при подобном переходе. Такая интерпретация позволяет дать строгое термодинамическое описание адсорбции в микропорах.

Естественно, что изменение смысла, вкладываемого в величину ε , совершенно изменяет и аргументы, позволяющие обосновать важнейший постулат рассматриваемых теорий. Этот постулат, как известно, заключается в том, что для данной системы адсорбент — адсорбат величина ε при постоянной степени заполнения объема пор не зависит от температуры, т. е.

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_\theta = 0, \quad (1)$$

где $\theta = a/a_0$, причем a и a_0 — значения адсорбции соответственно при давлениях p и p_s . Потенциальная теория искала объяснения уравнению (1) в природе межмолекулярных взаимодействий; теория объемного заполнения микропор — или в статистическом распределении объема пор по значениям адсорбционного потенциала [6], или в значениях флуктуации энергии адсорбированного в микропорах вещества [7] *, или, наконец, в термодинамических свойствах адсорбированного вещества, в частности, в резком повышении его критической температуры [1].

В последнее время авторы настоящего сообщения показали (и этому в значительной степени будет посвящена настоящая статья), что количественное описание адсорбционных равновесий в микропорах может быть вообще не связано ни с выбором жидкости в качестве стандартного состояния, ни с постулатом о температурной инвариантности характеристической кривой, т. е. с уравнением (1). В результате такого рассмотрения была порвана последняя связь между современной теорией объемного заполнения микропор и потенциальной теорией Поляни.

* Строго говоря, в работах [6] и [7] непосредственно не рассматривался вопрос о справедливости уравнения (1), однако можно показать, что из доказанных там положений вытекает уравнение (1).

В теории объемного заполнения микропор можно отчетливо усмотреть три тенденции или три направления. Первое из этих направлений связано с поиском аналитического вида уравнения введенной Поляни так называемой характеристической кривой

$$\varepsilon = RT \ln \frac{P_s}{p} = f(av) = f\left(\frac{W_0 a}{a_0}\right). \quad (2)$$

Здесь W_0 — суммарный объем микропор; v — мольный объем адсорбированной фазы, принимаемый обычно равным (при T значительно меньших, чем критическая температура T_c) мольному объему нормальной жидкой фазы v_l при той же температуре T ; смысл остальных символов был рассмотрен выше.

Второе направление основывалось на строгой термодинамической трактовке величины ε . Полученные при этом термодинамические соотношения, справедливые при выполнении уравнения (1), или применялись к описанию экспериментальных данных сами по себе, или в сочетании с найденным по первому направлению видом функции f .

Наконец, в третьем направлении решение задачи о количественном описании адсорбционных равновесий в микропорах вообще не связывается ни с уравнением (1), ни с уравнением (2). Вместо этого рассматривается вопрос о ходе так называемых изостер адсорбции с изменением температуры.

Поскольку двум первым направлениям посвящена обширная литература, то мы ограничимся тем, что дадим краткую сводку полученных результатов и сошлемся на опубликованные обзоры (см., например, [1, 8, 9]). Наоборот, основные положения третьего направления будут подробно рассмотрены ниже. В последующем будут детально описаны вытекающие из этих положений методы расчета адсорбционных равновесий и будет сделано сопоставление их с опытом.

Уравнение характеристической кривой (2) при адсорбции пара на микропористом адсорбенте было предложено М. М. Дубининым и Л. В. Радушкевичем в форме

$$av = W_0 \exp [-\eta \varepsilon^2], \quad (3)$$

где W_0 — суммарный объем микропор; η — константа, связанная с энергией адсорбции. Как известно, этому уравнению соответствует уравнение изотермы адсорбции

$$a = \frac{W_0}{v} \exp \left[-\frac{B'T^2}{\beta} \ln^2 \frac{P_s}{p} \right], \quad (4)$$

названное его авторами уравнением первого структурного типа. Отметим, что при переходе от (3) к (4) константа η заменяется отношением констант B'/β^2 , в котором B' характеризует адсорбент, а β (аппроксимируемое отношением паравола данного адсорбата к параволу стандартного адсорбата) характеризует адсорбат. Как легко показать, сама возможность такого разделения константы η , означающая, что характеристические кривые различных адсорбатов на данном адсорбенте афинны, не является отдельным постулатом, а логически вытекает из вида уравнения (3). Из этого уравнения (при условии независимости W_0 и η от температуры) вытекает также, что характеристическая кривая инварианта к температуре [см. уравнение (1)].

Нет никакой необходимости останавливаться на важнейшей роли уравнений (3) и (4) в решении множества научных и практических задач, связанных с применением микропористых адсорбентов. Этот вопрос был многократно рассмотрен в литературе. Кроме непосредственного использования, уравнение (4) применялось также для расчета адсорбции бинар-

ных газовых смесей [10], для описания адсорбции на адсорбентах с более сложной (бидисперсной) микропористой структурой [11] и т. д.

Попытки строгого обоснования уравнения (4) даны в работах Радужкевича [6, 7]. В последней из этих работ указывается, что не обязательно считать входящую в уравнения (3) и (4) величину v независимой от a . Наоборот, целесообразно определить v как отношение W_0/a . В последующем будет дано систематическое развитие этого положения.

Второе направление теории объемного заполнения микропор, как это отмечалось выше, связано с термодинамической трактовкой величины $\epsilon = RT \ln(p_s/p)$. Если $-\epsilon$ равно изменению свободной энтальпии адсорбции, отсчитываемой от уровня нормальной жидкой фазы при той же температуре, то соответствующее изменение энтропии ΔS на основании весьма общих термодинамических соображений равно [12]

$$\Delta S = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_\theta - \alpha RT \left(\frac{\partial \ln(p_s/p)}{\partial \ln a} \right)_T, \quad (5)$$

где α — коэффициент теплового расширения адсорбционной фазы. Сравнивая (1) и (5) и учитывая, что как α , так и $(d \ln(p/p_s)/d \ln a)_T$ положительны, мы приходим к важнейшему для теории выводу, что справедливость уравнения (1) (температурная инвариантность!) термодинамически возможна только при условии $\Delta S < 0$. Так как при малых степенях заполнения величина ΔS неизбежно положительна, то это означает, что для любой системы микропористый адсорбент — адсорбат существует некоторая наименьшая степень заполнения, ниже которой условие (1) принципиально несправедливо. К сожалению, как показывают расчеты и опыт, эта граница, как правило, соответствует не очень малым заполнениям $\theta = a/a_0$. Если же (в области сравнительно больших θ) уравнение (1) оказывается справедливым, то первый член в правой части уравнения (5) исчезает, и энтропия, α , следовательно, и дифференциальная теплота адсорбции, могут быть легко вычислены по одной изотерме адсорбции.

Само собой разумеется, что рассмотренные два подхода отнюдь не исключают друг друга. Поэтому значение производной $(d \ln \epsilon / d \ln a)_T$, входящей в уравнение (5), вместо определения этой величины из эмпирической изотермы адсорбции, может быть вычислено из уравнения (4).

Несмотря на большие успехи, достигнутые в теории объемного заполнения микропор, нельзя скрыть, что она в таком виде справедлива только для области сравнительно больших заполнений. Кроме того, можно указать системы микропористый адсорбент — адсорбат, для которых вообще не существует сколько-нибудь протяженной области (по значению a) выполнимости уравнения (1). Мы попытались построить расчетный аппарат теории объемного заполнения микропор, не связанный с учетом существования области температурной инвариантности характеристической кривой (1).

Будем исходить из факта, хорошо известного из литературы по адсорбции, что изостеры адсорбции, т. е. функции вида $\varphi(p, T)_a$ в координатах $\ln p$, T^{-1} , как правило, прекрасно аппроксимируются прямыми линиями. Условие линейности изостер может быть записано в форме равенства

$$\left(\frac{\partial K}{\partial T^{-1}} \right)_a \equiv \left(\frac{\partial^2 \ln p}{\partial (T^{-1})^2} \right)_a = 0, \quad (6)$$

где K — наклон изостеры адсорбции в координатах $\ln p$, T^{-1} . Хотя границы справедливости уравнения (6) не могут быть указаны сколько-нибудь точно, однако, несомненно, оно является значительно более универсальным, чем уравнение (1).

С первого взгляда факт выполнимости уравнения (6) кажется парадоксальным. Обычно считается, что производная $(d \ln p / d T^{-1})_a = K$

пропорциональна дифференциальной теплоте адсорбции Q , а так как теплоемкость равновесной системы адсорбент — адсорбат в общем случае не равна сумме теплоемкостей адсорбента и адсорбата, взятых отдельно, то по общим законам термодинамики теплота адсорбции должна изменяться с температурой. Это утверждение, однако, само по себе не противоречит уравнению (6), так как при строгом рассмотрении (по уравнению Клапейрона—Клаузиуса) коэффициент пропорциональности между этой производной и теплотой Q сам зависит от температуры следующим образом;

$$Q = \frac{pv_g}{T} \left(1 - \frac{\bar{v}_a}{v_g} \right) \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T^{-1}} \right)_a, \quad (7)$$

где v_g — мольный объем равновесной газовой фазы; \bar{v}_a — средний мольный объем вещества, адсорбированного в микропорах. Нетрудно видеть, что производная $(d \ln p/dT^{-1})_a$ в уравнении (7) может оставаться практически постоянной даже при довольно значительных изменениях Q , если это изменение хотя бы приблизительно компенсируется зависимостью функции $(pv_g/T) (1 - \bar{v}_a/v_g)$ от температуры. Другими словами, наклон изостер K может оставаться постоянным [уравнение (6)!], хотя дифференциальные теплоты адсорбции в данном температурном интервале изменяются. Только если газовая фаза очень разрежена ($\bar{v}_a/v_g \ll 1$) и идеальна ($pv_g = RT$), то $Q/R = K = (d \ln p/dT^{-1})_a$.

Уравнение (7) при условии (6), очевидно, позволяет определить температурную зависимость дифференциальной теплоты адсорбции Q . Соответствующие расчеты для адсорбции пропана на цеолите NaX были выполнены В. Ширмером. При этом найдено, что при 50—400° С величина Q изменяется на $-0,56$ ккал/моль. Интересно отметить, что это значение хорошо согласуется со значением $-0,63$ ккал/моль, полученным для той же системы и того же интервала температур В. Ширмером, Х.-Ю. Шпангенбергом и К. Фидлером, рассчитавшими поправки, которые необходимо ввести в теоретические («нулевые») значения адсорбционных потенциалов при переходе к температурам, отличным от абсолютного нуля.

Линейность изостер адсорбции в широком интервале изменения температуры и давления, являющаяся весьма универсальным свойством адсорбционных систем, можно рассматривать как очень важную характеристику адсорбционного равновесия. Вследствие этого при анализе вопроса о температурной зависимости адсорбции мы можем положить в основу факт линейности изостер и, попытавшись установить некоторые закономерности общего значения, применить их в дальнейшем для вычисления термодинамических характеристик адсорбционного равновесия, изученного при какой-то одной температуре.

Особенно просто эта программа может быть выполнена для случая равновесия между газовой фазой и микропористым адсорбентом. Для таких систем мы можем приблизительно рассматривать вещество в объеме адсорбционного пространства как трехмерную фазу, находящуюся под действием адсорбционного поля и поэтому отличающуюся по своим свойствам от нормальной объемной фазы адсорбата. Как будет показано ниже, исходя из представления об объемном заполнении адсорбционного пространства микропористого адсорбента и положив в основу факт линейности изостер, возможно определить по одной изотерме адсорбции наклоны изостер и, следовательно, основные термодинамические характеристики адсорбционного равновесия, т. е. дифференциальные теплоты и дифференциальные энтропии адсорбции как для области больших заполнений, так и для области малых заполнений адсорбционного объема. Идя этим путем, удастся показать, что изотерма адсорбции (во всяком случае для микропористых адсорбентов) содержит гораздо больший объ-

ем информации о чисто адсорбционных свойствах системы, чем это было принято считать до сих пор, и что из адсорбционных измерений при постоянной температуре можно извлечь сведения о температурной зависимости адсорбции в предельных случаях больших и малых заполнений.

Рассмотрим решение сформулированной задачи для области больших заполнений (метод I). Обычно дифференциальная теплота адсорбции данного адсорбата на микропористом адсорбенте во всей области заполнений больше теплоты конденсации, и поэтому в координатах $\ln p$, T^{-1} линейные изостеры адсорбции $\ln p = f(T^{-1})$ при $a = \text{const}$ имеют больший наклон к оси T^{-1} , чем линия $\ln p_s = f(T^{-1})$, отвечающая давлению насыщенного пара p_s адсорбата. На рис. 1 в координатах $\ln p$, T^{-1} схематически изображены несколько прямолинейных изостер $A_1 B_1$, $A_2 B_2$, ... при больших заполнениях, соответствующих величинам адсорбции a_1 , a_2 , ... и проходящих через точки A_1 , A_2 , ... на изотерме адсорбции при температуре T_0 , а также линия $A_0 K$, выражающая зависимость p_s от T . Пунктиром показана ордината, соответствующая критической температуре T_c адсорбата. При условии линейности изостер во всем интервале температур часть этих изостер при заполнениях от a_s до a_3 пересечет линию p_s в точках B_1 , B_2 , ... Если бы мы могли заранее определить координаты точек B , то, соединив эти точки прямыми линиями с соответствующими точками A изотермы при T_0 , мы получили бы изостеры адсорбции в этой области заполнений.

Вдоль любой изостеры величина адсорбции остается постоянной, причем одновременно можно считать постоянным и объем адсорбционного пространства W_0 , если пренебречь обычно крайне малым его изменением с температурой. Поэтому средние значения концентрации адсорбированного вещества $\bar{c}_a = a/W_0$ и его «мольного объема» $\bar{v}_a = W_0/a$ вдоль изостеры также остаются постоянными. При повышении температуры при $a = \text{const}$ мы переходим, например, из точки A_2 в точку B_2 , лежащую на линии p_s при температуре T . В любой точке на линии p_s (в том числе и в точке B_2) объем W_0 предельно заполнен адсорбатом. Это предельное состояние, характеризующееся наибольшим значением адсорбции a_0 при данной температуре, мы будем называть «насыщенной» адсорбционной фазой, так как вдоль линии p_s адсорбционная фаза при любой температуре находится в равновесии с насыщенным паром. Очевидно, что в точках A_0 , B_1 , B_2 , ... на линии p_s насыщенная адсорбционная фаза имеет различные значения плотности, изменяющиеся пропорционально величине a_0 и убывающие с ростом T .

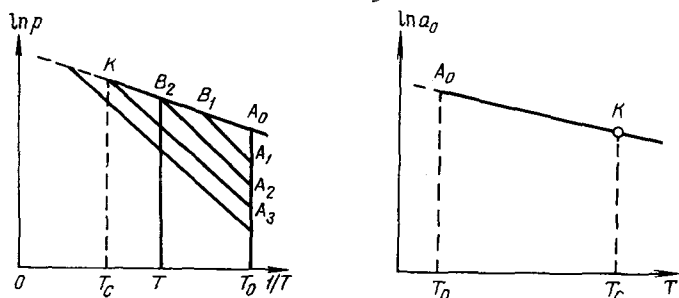
В любой точке B , т. е. при любой температуре $T < T_c$, для насыщенной адсорбционной фазы произведение ее мольного объема v_0 на величину предельной адсорбции a_0 постоянно и равно адсорбционному объему W_0 , т. е.

$$a_0 v_0 = W_0. \quad (8)$$

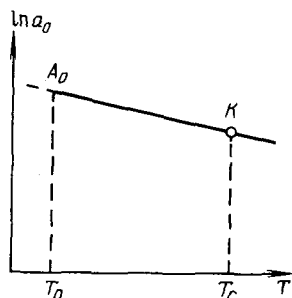
Логарифмируя это выражение и затем дифференцируя по T , получим при условии $W_0 = \text{const}$ следующее выражение для истинного коэффициента расширения насыщенной адсорбционной фазы:

$$\alpha_0 = \frac{d \ln v_0}{dT} = - \frac{d \ln a_0}{dT}. \quad (9)$$

Отсюда следует, что если изобразить зависимость $\lg a_0$ от T , то взятая со знаком минус производная от этой функции при заданной T определит истинный коэффициент теплового расширения α_0 насыщенной адсорбционной фазы при этой температуре. Исследование изостер адсорбции показывает [13], что для ряда изученных систем зависимость $\ln a_0$ от T



Р и с. 1. Схема, иллюстрирующая метод I



Р и с. 2. Зависимость предельной адсорбции a_0 от температуры

линейна, и поэтому величина α_0 остается практически постоянной в широком интервале температур вплоть до T_c . В известной степени этот результат можно заранее предвидеть.

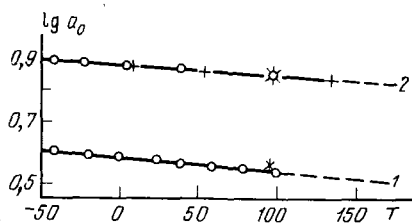
Дело в том, что насыщенная адсорбционная фаза представляет собой конденсированную квазизжидкую фазу, находящуюся под действием адсорбционного поля, эквивалентного некоторому избыточному гидростатическому давлению. Вследствие этого насыщенную адсорбционную фазу мы можем уподобить как бы сжатой жидкости. Хорошо известно, что, как правило, при сжатии обычной жидкости ее истинный коэффициент теплового расширения $\alpha_l = d \ln v_l / dT$ убывает с ростом внешнего давления и при этом становится все более слабо зависящим от температуры. С этой точки зрения можно ожидать, что коэффициент расширения α_0 для насыщенной адсорбционной фазы должен быть меньше α_l и практически постоянен в широкой области температур. Следовательно, зависимость логарифма предельной адсорбции a_0 от T должна быть линейной, т. е.

$$\ln a_0 = C - \alpha_0 T. \quad (10)$$

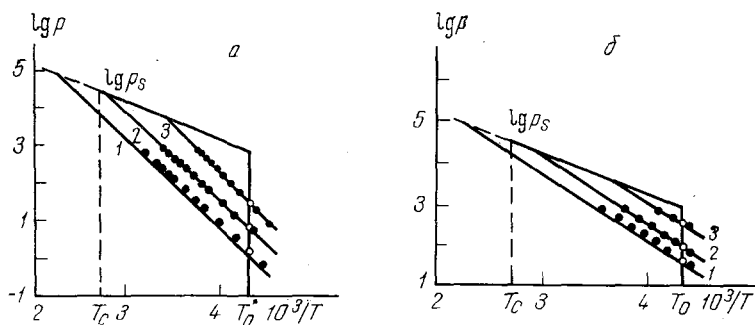
Если предположить, в соответствии с работой Дубинина и Николаева [14], что объем насыщенной адсорбционной фазы при критической температуре T_c нормальной объемной фазы адсорбата можно, в первом приближении, аппроксимировать величиной константы $b = RT_c / 8p_c$ (здесь p_c — критическое давление), то при этом условии легко найти параметры C и α_0 уравнения (10) по координатам двух точек (A_0 и K) прямой рис. 2, равным $(T_0, \ln a_0(T_0))$ для точки A_0 и $(T_c, \ln W_0/b)$ для точки K , так как предельная адсорбция при T_c , очевидно, равна $a_0(T_c) = W_0/b$.

Опыт показывает, что этот способ нахождения параметров уравнения (10) хорошо оправдывается для ряда систем, изученных в нашей лаборатории [13]. На рис. 3 показаны, например, линии $\lg a_0 - T$, построенные по изотермам адсорбции для системы пропан — цеолит NaX (кривая 1) и для системы пропан — уголь (кривая 2), причем на этих графиках звездочками отмечены точки, вычисленные при T_c по константе b . Значения α_0 равны $0,96 \cdot 10^{-3}$ для системы пропан — цеолит и $0,99 \cdot 10^{-3}$ для системы пропан — уголь; для нормальной жидкой фазы адсорбата $\alpha_l = 1,99 \cdot 10^{-3}$. Приведенные примеры позволяют говорить о хорошем согласии вычисленных и экспериментальных значений α_0 .

Если параметры уравнения (10) найдены указанным способом, то по рис. 2 мы можем определить для ряда значений a_0 , равных значениям a в точках A_1, A_2, \dots , отвечающие им значения T . Отметив на линии p_s рис. 1 точки B_1, B_2, \dots , соответствующие этим температурам, и соединив их прямыми линиями с точками A_1, A_2, \dots изотермы адсорбции при T_0 , мы получим искомые изостеры A_1B_1, A_2B_2, \dots



Р и с. 3. Зависимость $\lg a_0$ от T
1 — система пропан — цеолит NaX;
2 — система пропан — уголь СКТ



Р и с. 4. Иллюстрация применения метода I

Сплошные линии — вычисленные изостеры; темные кружки — экспериментальные точки изостер; светлые кружки — экспериментальные точки изотермы при T_0 .
а — система пропан — цеолит NaX; 1 — $a = 3,36$; 2 — $a = 3,52$; 3 — $a = 3,74$ ммоль/г.
б — система пропан — уголь СКТ; 1 — $a = 6,70$; 2 — $a = 7,17$; 3 — $a = 7,68$ ммоль/г

На рис. 4 для двух систем проведено сравнение точек экспериментальных изостер с изостерами, вычисленными по этому методу I. В данном случае мы можем говорить о хорошем согласии между опытными данными и результатами вычисления. Естественно, что по вычисленным изостерам мы можем определить значения дифференциальных теплот и энтропий адсорбции, которые оказываются близкими к величинам, найденным из экспериментальных изостер.

В табл. 1 сопоставлены значения $Q_{\text{эксп}}$, найденные по наклонам экспериментальных изостер для систем пропан — цеолит NaX, пропан — уголь СКТ и соответствующие значения $Q_{\text{выч}}$, вычисленные указанным методом.

Таблица 1

Вычисленные по методу I и экспериментальные теплоты адсорбции пропана на микропористых адсорбентах

C ₃ H ₈ — цеолит NaX			C ₃ H ₈ — уголь СКТ		
a, ммоль/г	Q _{ЭКСП}	Q _{ВЫЧ}	a, ммоль/г	Q _{ЭКСП}	Q _{ВЫЧ}
	ккал/моль			ккал/моль	
3,36	10,4	10,8	6,7	7,8	7,5
3,52	10,6	10,8	7,2	7,8	7,8
3,74	12,0	11,8	7,7	7,7	7,3

Следует отметить, что этот метод определения температурной зависимости адсорбции в известной степени близок к методу, основанному на температурной инвариантности характеристической кривой [уравнение (1)]. В изложенном методе вместо условия (1) предполагается выполнение условия линейности изостер, выражаемого уравнением (6).

Оба эти метода применимы только в сравнительно узкой области больших заполнений адсорбционного объема, точнее только в той области величин a , для которой на линии p_s можно определить точки B (см. рис. 1). По-видимому, эта область может быть немного расширена путем небольшой линейной экстраполяции линии p_s за критическую температуру T_c . Однако метод I является более универсальным, так как он не требует выполнения условия (1), а исходит из более общего свойства адсорбционного равновесия, выражаемого условием (6).

Изложенный графический метод нахождения наклонов изостер адсорбции и, следовательно, дифференциальных теплот адсорбции Q при больших заполнениях может быть заменен эквивалентным ему вычислением по формуле (11), которая легко может быть получена из рассмотрения рис. 1 и 2:

$$Q - \lambda = q = \varepsilon \left[1 - \frac{T \lg(c_0 b)}{(T_c - T) \lg \theta} \right], \quad (11)$$

где λ — теплота испарения; $\varepsilon = RT \ln(p_s/p)$; T_c — критическая температура; $c_0 = a_0/W_0$; $\theta = a/a_0$; $b = RT_c/8p_c$; p_c — критическое давление адсорбата (величины a , p , a_0 и Q относятся к температуре T).

Для определения наклона какой-нибудь линейной изостеры адсорбции при малом заполнении объема микропор по известной изотерме адсорбции, измеренной при некоторой температуре T_0 (например, при $T_{\text{кип}}$), можно попытаться найти положение одной из точек этой изостеры $a = \text{const}$ в области высоких температур. Если бы нам удалось это сделать, то, соединив затем эту точку с соответствующей точкой изотермы адсорбции прямой линией, мы могли бы определить наклон изостеры и отсюда найти значения теплоты и энтропии для данной величины адсорбции.

При линейной экстраполяции изостер адсорбции в область высоких температур и больших давлений мы всегда будем иметь в виду, что вдоль изостеры остается постоянным полное содержание a адсорбированного вещества в объеме W_0 , а не гиббсова адсорбция a_Γ , связанная с полным содержанием уравнением

$$a = a_\Gamma + W_0 c_g, \quad (12)$$

в котором c_g — объемная концентрация адсорбата в равновесной газовой фазе. Линии, соответствующие постоянству гиббсовой адсорбции $a_\Gamma = \text{const}$ в координатах $\ln p$, T^{-1} в области больших давлений и высоких температур, конечно, не будут прямыми. В дальнейшем, говоря об «изостерах адсорбции» в широком интервале переменных p и T , мы всегда будем подразумевать «изостеры полного содержания», а не изостеры гиббсовой адсорбции.

С целью приближенного решения задачи о нахождении наклона изостеры рассмотрим изменение адсорбционного равновесия вдоль какой-нибудь изостеры адсорбции с ростом T при малой степени заполнения θ . В этой области мы будем характеризовать адсорбированное вещество средним молярным объемом \bar{v}_a , представляющим собой величину, обратную средней молярной концентрации \bar{c}_a в адсорбционном объеме W_0 и равным $\bar{v}_a = W_0/a$. Введение этой усредненной характеристики адсорбционной фазы означает, что мы отказываемся от рассмотрения адсорбированного вещества как двухфазной системы, состоящей из элементарных объемов

конденсированной фазы и газовой фазы в адсорбированном объеме. При повышении температуры при малых и постоянных значениях a величина \bar{v}_a по-прежнему остается постоянной, однако отношение концентраций адсорбата в объеме W_0 и в равновесной газовой фазе будет при этом убывать. Действительно, из общих статистических соображений мы можем утверждать, что с ростом T при $a = \text{const}$ адсорбционное равновесие будет смещаться в направлении выравнивания концентраций в адсорбционной и газовой фазах. Как известно, для такого равновесия, по Больцману, справедливо уравнение

$$\frac{\bar{v}_a}{v_g} = \frac{c_g}{c_a} = e^{-\Delta\psi/RT}, \quad (13)$$

в котором $\Delta\psi$ — разность потенциальных энергий 1 моля адсорбата в адсорбционном объеме и в равновесной газовой фазе; величины \bar{c}_a и c_g — соответствующие значения объемной концентрации. С ростом T отношение c_g/\bar{c}_a будет в пределе стремиться к единице при $T \rightarrow \infty$. Фактически величина этого отношения становится практически неотличимой от единицы уже при некоторой высокой, но конечной температуре T_{qc} . Эту температуру T_{qc} мы будем называть квазикритической температурой адсорбированного вещества по аналогии с обычной критической температурой T_c нормальной трехмерной объемной фазы. При достижении температуры T_{qc} плотность адсорбционной фазы делается равной плотности газовой фазы и, следовательно, адсорбционная фаза становится тождественной с газовой фазой вне адсорбента. Одновременно с этим при температуре T_{qc} , очевидно, обращается в нуль гиббсова адсорбция как избыток вещества в адсорбционном объеме по сравнению с таким же объемом газовой фазы.

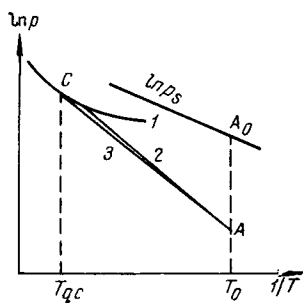
Следует подчеркнуть, что квазикритическая температура всегда больше обычной критической, т. е. $T_{qc} > T_c$, так как она соответствует трехмерной адсорбционной фазе, находящейся в адсорбционном поле твердого тела, действие которого формально эквивалентно всестороннему сжатию, вызывающему повышение критической температуры. Величину T_{qc} для трехмерной адсорбционной фазы не следует путать с критической температурой двумерного адсорбционного слоя, которая составляет, по Девонширу [15], величину, равную $\sim 0,5T_c$, т. е. всегда меньшую критической температуры T_c нормальной объемной фазы.

На основании сказанного можно утверждать, что изостеры адсорбции (изостеры полного содержания!) $a = \text{const}$ при малых значениях a в области высоких температур при $T \rightarrow T_{qc}$ должны постепенно переходить в кривые постоянной концентрации $c_g = a/W_0$ равновесной газовой фазы адсорбата вне адсорбционного поля. Зная уравнение состояния газовой фазы, мы можем построить в координатах $\ln p$, T^{-1} кривую $c_g = \text{const}$, которую мы будем называть изопикной газа.

Поскольку квазикритические температуры обычно очень высоки, то даже для не слишком малых концентраций c_g , для которых при низких температурах отклонения от идеальности значительны, в области температур, близких kT_{qc} , можно пользоваться уравнением состояния идеального газа и тогда уравнение изопикны будет иметь особенно простой вид:

$$\lg p = \ln(a/W_0) + \ln R + \ln T, \quad (14)$$

где $a/W_0 = \bar{c}_a = c_g$ — концентрация адсорбционной фазы вдоль данной изостеры. В более общем случае можно получить уравнение изопикны, применяя эмпирическое уравнение состояния реального газа, например,



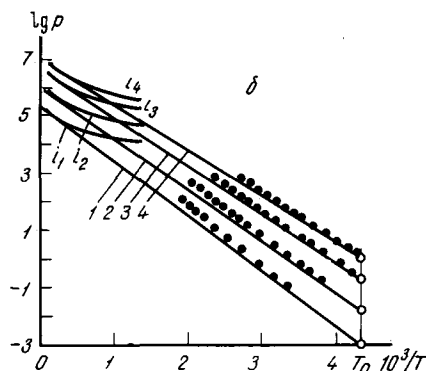
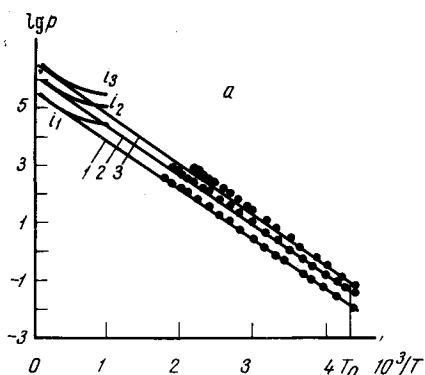
Р и с. 5. Схема, иллюстрирующая метод II

Р и с. 6. Иллюстрация применения метода II

Линии 1—4 — изостеры; линии i_1 — i_4 — соответствующие им изопикны. Темные кружки — экспериментальные точки изостер; светлые кружки — экспериментальные точки изотермы при $T = T_{\text{кип}}$

a — система пропан — цеолит; 1 — $a = 0,138$; 2 — $a = 0,451$; 3 — $a = 1,104$ ммоль/г

b — система пропан — уголь СКТ; 1 — $a = 0,168$; 2 — $a = 0,820$; 3 — $a = 2,25$; 4 — $a = 3,84$ ммоль/г



уравнение Бенедикта, Вебба, Рубина [16], или какое-либо другое уравнение, точно описывающее поведение данного газа.

Таким образом, мы приходим к выводу о том, что в области малых заполнений (рис. 5) изостера адсорбции 2, выходящая, например, из точки A изостеры адсорбции при T_0 и отвечающая величине $\bar{c}_a = a/W_0$, с ростом T должна постепенно асимптотически приближаться к изопикне 1, соответствующей концентрации $c_g = \bar{c}_a$, и сливаться с ней где-то в окрестности точки C при температуре T_{qc} .

По аналогии с ходом кривых $\ln p_s = f(T^{-1})$ для объемной жидкой фазы можно предполагать, что отклонение изостеры от линейности будет происходить при высоких температурах в направлении уменьшения абсолютной величины наклона изостеры. Вследствие этого можно ожидать, что изостера будет выражаться кривой типа 2 на рис. 5, хорошо аппроксимируемой в широком интервале температур прямой линией.

Положение точки C на изопикне при квазикритической температуре нам неизвестно. Однако в качестве первого приближения мы можем допустить, что изостера адсорбции на всем протяжении остается линейной вплоть до квазикритической температуры и что ее можно аппроксимировать касательной 3, проведенной к изопикне 1 из точки A . Оказывается, что для ряда изученных систем это приближение дает, может быть, даже несколько неожиданно хорошее согласие между наклонами изостер, определенными этим методом (который мы назовем методом II) и экспериментальными значениями наклонов соответствующих изостер. Как видно на рис. 6, a , для системы пропан — цеолит NaX в интервале температур $\sim 250^\circ\text{C}$ положение экспериментальных точек изостер при малых заполнениях неплохо передается прямыми $A_i C_i$, проведенными как касательные к изопикнам. Наклоны этих касательных отличаются от наклонов изостер не более чем на 5%. С этой же точностью, очевидно, могут быть для данной системы определены и дифференциальные теплоты адсорбции.

Аналогичные результаты получены нами также для системы пропан — уголь СКТ (рис. 6, б) и ксенон — уголь СКТ, по собственным экспериментальным данным, и для системы *n*-пентан — цеолит NaX, по данным Киселева с соавторами [17].

Рассмотрение указанного экспериментального материала приводит к выводу о том, что в соответствии с рис. 5 наклоны эмпирических изостер, как правило, несколько больше наклонов изостер, вычисленных по методу II. Поэтому можно думать, что фактический ход изостеры при малом *a* ближе соответствует линии 2 на рис. 5, чем касательной 3 к изопикне. Вследствие этого можно попытаться несколько улучшить согласие между вычисленными и наблюдаемыми значениями наклонов изостер, считая, что, в соответствии с рис. 5, истинный наклон изостеры 3 равен наклону касательной 2, умноженному на некоторый коэффициент *k*, несколько больший единицы. На основании всего имеющегося в нашем распоряжении экспериментального материала мы склонны считать, что численное значение этого коэффициента $k \approx 1,05$.

В табл. 2 приведены значения $Q_{\text{эксп}}$ и $Q_{\text{выч}}$ для ряда систем при малых заполнениях. Приведенные данные иллюстрируют весьма хорошее совпадение вычисленных и наблюдаемых значений Q .

Таблица 2

Вычисленные по методу II и экспериментальные теплоты адсорбции пропана на микропористых адсорбентах

C ₃ H ₈ — цеолит NaX			C ₃ H ₈ — уголь СКТ		
a, ммоль/г	Q _{ЭКСП}	Q _{ВЫЧ}	a, ммоль/г	Q _{ЭКСП}	Q _{ВЫЧ}
	ккал/моль			ккал/моль	
0,138	7,9	8,2	0,168	9,7	9,3
0,45	8,1	8,4	0,82	8,9	8,7
1,10	8,6	8,5	2,25	8,2	8,1

Для той области малых заполнений, для которой уравнение изопикны газа может быть выражено в форме (14), описанный графический метод нахождения наклонов изостер адсорбции приводит с учетом поправочного коэффициента $k = 1,05$ к следующему уравнению для дифференциальной теплоты адсорбции:

$$\lg Q - \frac{Q}{4,78T} + \lg \frac{80,6a}{W_0 p} = 0, \quad (15)$$

где Q — дифференциальная теплота адсорбции (ккал/моль); T — температура опыта; a — адсорбция (ммоль/г) при равновесном давлении p (мм рт. ст.); W_0 — объем микропор (см³/г). Трансцендентное уравнение (15) может быть легко номографировано в виде номограммы из выравненных точек.

Изложенный метод позволяет определить наклон изостеры не только в области температур ниже критической (т. е. при $T < T_c$), но и в области температур выше критической (при $T > T_c$) и, таким образом, дает разумный способ предвычисления изотерм адсорбции и термодинамических характеристик адсорбционного равновесия газа с микропористым адсорбентом при температурах $T > T_c$ по известной изотерме адсорбции пара того же вещества, измеренной при низкой температуре $T < T_c$. Такое решение имеет преимущество по сравнению с решениями, предла-

гавшимися ранее (см., например, [14]), так как оно естественно приводит (в соответствии с опытом) к изостерам адсорбции, не испытывающим излома при T_c .

Совокупность рассмотренных методов применительно к микропористым адсорбентам позволяет с удовлетворительной точностью предвычислить для любой системы два участка кривой дифференциальных теплот: начальный при малых заполнениях и конечный при больших заполнениях адсорбционного объема микропор. Найденные участки кривой $Q(a)$ дают возможность составить приближенное представление о промежуточных значениях Q в области средних заполнений и, следовательно, о ходе кривой $Q(a)$ во всей области заполнения адсорбционного пространства. Этот результат может быть получен по одной изотерме адсорбции, измеренной, например, при температуре кипения адсорбата, и по табличным данным, характеризующим физические свойства адсорбата.

Л и т е р а т у р а

1. B. P. Bering, M. M. Dubinin, V. V. Serpinsky. J. Colloid. Interface Sci., **21**, 378 (1966).
2. Б. П. Беринг, Е. Г. Жуковская, Б. Х. Рахмуков, В. В. Серпинский. Изв. АН СССР, Серия хим., 1967, 1656.
3. Л. В. Радушкевич. Сб. «Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел». М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 281.
4. М. М. Дубинин. Настоящий сборник, стр. 251.
5. A. Kisselev. Acta Physicochim. URSS, **20**, 947 (1945).
6. Л. В. Радушкевич. Ж. физ. химии, **23**, 1410 (1949).
7. Л. В. Радушкевич. Сб. «Цеолиты, их синтез, свойства и применение». М.—Л. «Наука», 1965, стр. 25.
8. М. М. Dubinin. Pure Appl. Chem., **10**, 309 (1965).
9. М. М. Dubinin. J. Colloid. Interface Sci., **23**, 487 (1967).
10. Б. П. Беринг, В. В. Серпинский, С. И. Суринова. Изв. АН СССР, Серия хим., 1965, 769.
11. М. М. Дубинин, Е. Ф. Полстянов. Изв. АН СССР, Серия хим. 1966, 793. Т. И. Изотова, М. М. Дубинин, Ж. физ. химии, **39**, 2796 (1965).
12. С. З. Муминов, Б. П. Беринг, В. В. Серпинский. Изв. АН СССР, Серия хим., 1966, 43.
13. Б. П. Беринг, Е. Г. Жуковская, Б. Х. Рахмуков, В. В. Серпинский. Изв. АН СССР, Серия хим., 1968, 30.
14. К. М. Николаев, М. М. Дубинин. Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 1165.
15. A. Devonshire. Proc. Roy. Soc., **A163**, 132 (1937).
16. Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., ИЛ, 1961, стр. 216.
17. Л. Г. Гаркавенко, О. М. Джигит, А. В. Киселев, К. Н. Микос, Г. Г. Муттик. Ж. физ. химии, **41**, 244 (1967).

ДИСКУССИЯ

З. Седлачек (Высшая школа химической технологии, Прага). Нами сделаны расчеты на ЭВМ зависимости a от p и T для этана и этилена, адсорбированных цеолитами LiX, NaX, KX и CsX на основании приведенных в статье Б. Г. Аристова и др. уравнений Хилла [уравнение (4)], Киселева [уравнение (3)], Брунауэра, Лоу и Кинена [уравнение (16)], а также уравнения (14) с вириальными коэффициентами. Здесь и дальше нумерация уравнений совпадает с нумерацией в цитированной статье; там же приведена вся литература. Были составлены специальные программы, позволяющие по методу наименьших квадратов определять константы этих уравнений на основании экспериментальных данных, полученных при разных T .

Уравнение (14) было применено в двух видах — с тремя и четырьмя вириальными коэффициентами. Все расчеты производились на ЭВМ Elliot 803B. Расчет показывает, что уравнения Хилла и Киселева хорошо описывают зависимость адсорбции a этана на цеолитах от давления p и температуры T всех четырех форм вплоть до степени заполнения $\theta \approx 0,7$.

В качестве примера рассмотрим расчет зависимости a от p и T для системы этан — цеолит LiX. На рис. 1 показана рассчитанная зависимость констант уравнений (4) и (3) от температуры. В случае уравнения (3) эта зависимость хорошо передается уравнениями (7) и (8). Зависимость K_1 уравнения Хилла от T также хорошо передается уравнением (7), зависимость K_2 от T хорошо описывается уравнением (11) и несколько хуже — уравнением (6), предполагающим, что $m = 0$. Вычисленные электронной машиной константы уравнений (6), (7), (8) и (11), а также величины a_m для уравнений (3) и (4), приведены в табл. 1.

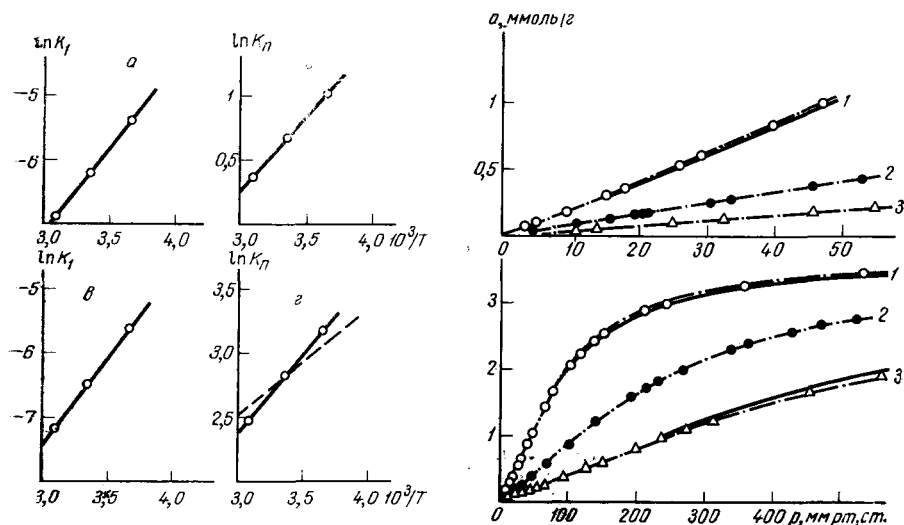
Таблица 1

Константы уравнений Хилла и Киселева

Уравнения	Q_1 , ккал/моль	$A_1 \cdot 10^7$	Q_n , ккал/моль	$A_n \cdot 10^{12}$	$2a_2/b_2R$	$n \cdot 10^2$	m	a_m , ммоль/г
Хилла	5,5	1,44	—	—	8,36	1250	-1,39	5,18
Киселева	5,3	2,84	2,27	4,17	—	—	—	3,85

С помощью найденных констант по уравнениям (9) и (10) [а также по уравнению (10) с учетом уравнения (11)] был произведен обратный расчет изотерм адсорбции этана цеолитом LiX при 0, 25 и 50° С. На рис. 2 рассчитанные изотермы сопоставлены с измеренными экспериментально.

В случае адсорбции этилена цеолитами LiX, NaX и KX теплота адсорбции вследствие наличия значительных специфических взаимодей-



Р и с. 1. Зависимость констант K_1 (а) и K_n (б) уравнения (3), а также констант K_1 (в) и K_2 (г) уравнения (4) от температуры

На графике г сплошная линия рассчитана по уравнению (11), пунктирная — по уравнению (6)

Р и с. 2. Изотермы адсорбции этана (в двух масштабах) цеолитом LiX при 0° (1), 25° (2) и 50° С (3)

Точки — эксперимент; линии вычислены: сплошная — по уравнению (10) с учетом уравнения (11), пунктирная — по уравнению (10), штрих-пунктирная — по уравнению (9). При совпадении вычисленных кривых на графике проведены только одна или две линии

ствий уменьшается с ростом θ , поэтому уравнения (3) и (4) здесь непригодны. Наоборот, для цеолита CsX вклад специфических взаимодействий сравнительно невелик и расчет по уравнениям (3) и (4) приводит здесь к хорошим результатам.

Для систем этилен — цеолиты LiX и NaX наши расчеты показывают, что, в соответствии с теоретическими ожиданиями, опыт хорошо описывается (вплоть до $\theta \approx 0,6$) уравнением (16).

Таблица 2

Вычисленные и измеренные дифференциальные теплоты адсорбции

Адсорбат	Адсорбент	Q_1 , ккал/моль				
		из изо-стер	по уравнению (4)	по уравнению (3)	по уравнению (14) с тремя константами	по уравнению (14) с четырьмя константами
Этан	LiX	5,5	5,5	5,3	5,3	5,7
	NaX	6,2	6,2	5,9	5,9	6,4
	KX	6,4	6,3	6,4	5,8	6,6
	CsX	6,7	6,7	6,6	6,0	6,9
Этилен	LiX	8,9			8,6	9,0
	NaX	9,2			8,8	9,6
	KX	7,8			7,3	7,5
	CsX	7,7	7,9	7,8	7,0	8,2

Уравнение (14) с тремя или четырьмя вириальными коэффициентами является наиболее универсальным, и оно хорошо передает экспериментальные данные для всех изученных систем до $\theta \approx 0,7$.

В табл. 2 содержатся величины дифференциальных теплот q , вычисленные из экспериментальных изостер и определенные по уравнениям (3), (4) и (14). Как видно, все эти величины хорошо согласуются друг с другом.

А. С. Гузенберг, Л. Я. Курдюкова, А. М. Рябкин (Институт физической химии АН СССР, Москва). В статье Аристова, Безуса, Березина и Синицына [1] указана возможность применения уравнения (18) для описания зависимости адсорбции CO_2 цеолитами NaX и NaA от давления и температуры [2, 3]. Применение этого уравнения позволяет рассчитать величины адсорбции для разных температур и давлений в широком интервале из одной изотермы адсорбции и из зависимости теплоты адсорбции от заполнения. Теплота адсорбции в соответствующем интервале температур принимается не зависящей от температуры.

При использовании этих уравнений можно поставить две цели [3, 4]: 1) отразить в их константах молекулярную статистику взаимодействия адсорбат — адсорбент и адсорбат — адсорбат, что можно сделать лишь при небольших заполнениях поверхности [5], и 2) возможно шире охватить экспериментальные результаты в возможно более широкой области заполнений, что имеет большое практическое значение, но снижает теоретическую ценность значений констант.

Для решения этих задач с помощью уравнения (14) статьи [1] с определенным числом коэффициентов C_i экспериментальная изотерма адсорбции обрабатывается до все возрастающих величин a . Расчет коэффициентов уравнений (14) и (17) (см. [1]) производится методом наименьших квадратов, громоздким и допускающим расчет с помощью ручных машин лишь для ограниченного числа интерполированных точек [2]. Поэтому в настоящей работе расчет выполнен с помощью ЭВМ, применение которой позволило ввести в расчет все экспериментальные точки, производить его до разных величин a и разного числа i коэффициентов в уравнении

$$p = a \exp \sum_{i=1}^i C_i a^{i-1}$$
 по одной и той же программе. Применение ЭВМ особенно необходимо при расчетах динамики адсорбции, так как соответствующее уравнение не поддается аналитическому решению.

Расчеты на ЭВМ выполнены для следующих систем: графитированная сажа — C_2H_6 [6], LiX — Xe [7], LiX — CO_2 , а также для одной из изученных в [2] систем NaA — CO_2 , т. е. для систем, в которых проявляются как специфические, так и неспецифические взаимодействия с пористыми и непористыми кристаллическими адсорбентами. В этих случаях наблюдаются разные формы изотермы адсорбции, обращенные вначале к оси давлений как выпуклостью (изотермы с перегибом), так и вогнутостью (изотермы без перегиба). В таблице в качестве примера приведены величины коэффициентов уравнения (14) [1] в зависимости от выбранных интервалов величин адсорбции для систем LiX—Xe при -60°C и NaA— CO_2 при 25°C (исходные для дальнейших расчетов изотермы адсорбции).

В случае неспецифического (C_2H_6 — графитированная термическая сажа и Xe — LiX) и слабоспецифического (CO_2 — LiX) взаимодействий с наиболее однородными из изученных поверхностей величина C_1 мало изменяется с увеличением введенной в расчет части изотермы от 0 до a , причем с уменьшением a значение C_1 стремится к пределу, так что $\exp C_1$ представляет собой константу Генри в молекулярно-статисти-

Значения коэффициентов C_i уравнения $p=a \exp \sum_{i=1}^i C_i a^{i-1}$ изотермы адсорбции Хе при -60°C и CO_2 при 25°C цеолитами

Интервалы по a , ммоль/г	C_1		C_2		C_3		C_4
	Число членов уравнения						
	3	4	3	4	3	4	4
Система Xe — LiX							
0—1,5	3,303	3,307	—0,715	—0,697	0,177	0,146	0,014
0—2,5	3,292	3,312	—0,630	—0,746	0,121	0,242	—0,032
0—4,0	3,313	3,277	—0,637	—0,546	0,147	0,042	0,018
0—4,5	3,347	3,253	—0,788	—0,454	0,177	—0,031	0,032
Система CO ₂ — NaA							
0—2,233	—1,036	—1,330	0,937	1,973	—0,053	—1,002	0,246
0—2,780	—0,851	—1,300	0,447	1,659	0,134	—0,701	0,167
0—2,956	—0,779	—1,272	0,303	1,573	0,181	—0,643	0,155
0—3,537	—0,569	—1,148	—0,017	1,251	0,230	—0,430	0,115
0—4,171	—0,560	—0,833	—0,063	0,492	0,235	0,023	0,033
0—4,478	—0,527	—0,650	—0,033	0,066	0,297	0,253	0,003

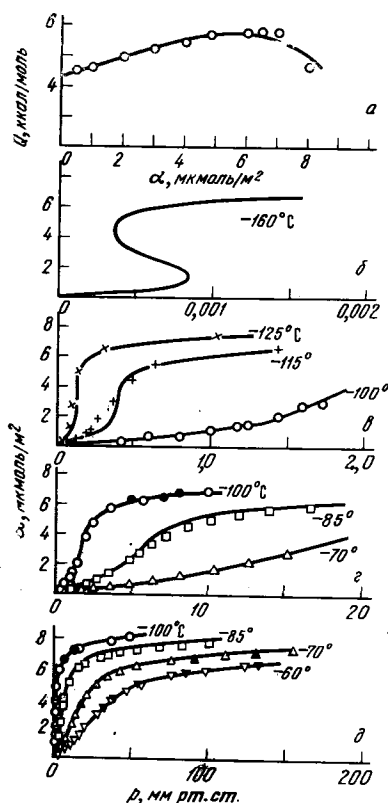
ческом смысле. Наибольшее изменение величины C_1 в зависимости от a наблюдается для специфического взаимодействия CO_2 с цеолитом NaA. В этом случае предельной величины C_1 при уменьшении a достигнуто не было, так как вычисление констант C_i при достаточно малых a затруднялось отсутствием нужного количества экспериментальных точек. При переходе от $i = 3$ к $i = 4$ при неспецифической и слабоспецифической адсорбции значение C_1 изменяется мало (причем при достаточном уменьшении a величина C_1 практически не изменяется), а при специфической адсорбции CO_2 цеолитом NaA величина C_1 при изменении i изменяется значительно, следовательно, величина C_1 в этом случае не отражает константу Генри.

Решение второй задачи — (практического описания зависимости адсорбции от p и T этими уравнениями) оказалось успешным во всех изученных случаях. Экспериментальные изотермы адсорбции описываются

уравнением $p = a \exp \sum_{i=1}^4 C_i a^{i-1}$ до заполнения 90% поверхности графитированной сажи и 70—80% от предельного заполнения цеолитов. В качестве примера на рисунке приведены результаты расчета и опыта для системы графитированная сажа — этан. Естественно, что при $i = 4$ уравнение описывает эксперимент в несколько более широком интервале, чем при $i = 3$. Аналогичное хорошее совпадение с экспериментом получено и для других систем.

Из зависимостей теплот адсорбции от заполнения методом наименьших квадратов на ЭВМ также были определены коэффициенты уравнения

$Q = \sum_{i=1}^i Q_i a^{i-1}$ (17) [1]. Рассчитанные по этим коэффициентам кривые теплот адсорбции хорошо согласуются с экспериментом (см. рисунок). С помощью найденных Q_i для каждой системы были рассчитаны изотермы



Теплота адсорбции (а) и адсорбция (б—д) этана на графитированной саже. Сплошные линии на (б—д) вычислены по уравнению

$$p = a \left(\exp \sum_{i=1}^4 B_i a^{i-1} \right) \exp \left(- \frac{\sum_{i=1}^4 Q_i a^{i-1}}{T'R} \right);$$

точки — эксперимент [6]; черные точки — десорбция, в качестве исходной изотермы была взята изотерма адсорбции при -100°C

адсорбции для ряда других температур по уравнению

$$p = a \left(\exp \sum_{i=1}^i B_i a^{i-1} \right) \exp \left(- \frac{\sum_{i=1}^i Q_i a^{i-1}}{RT} \right)$$

[см. уравнение (18) в [1]], в котором $B_i = C_i + Q_i/RT$. Рассчитанные изотермы адсорбции совпадают с экспериментальными в широком интервале температур.

Для адсорбции этана на графитированной термической саже была рассчитана изотерма адсорбции также при -160°C , т. е. ниже критической температуры двумерного газа (см. рисунок б). Она имеет разрыв (вертикальный участок), соответствующий фазовому переходу двумерный пар—конденсат.

Таким образом, эти уравнения могут быть применены в широком интервале заполнений монослоя непористых или полостей пористых кристаллов при неспецифическом и специфическом взаимодействиях адсорбат — адсорбент и адсорбат — адсорбат. В благоприятных случаях более однородных взаимодействий адсорбат — адсорбент могут быть при этом найдены предельные величины вириальных коэффициентов молекулярно-статистической теории адсорбции.

Л и т е р а т у р а

1. Б. Г. Аристов, А. Г. Безус, Г. И. Березин, В. А. Сеницын. Настоящий сборник, стр. 367.
2. N. N. Avgul, B. G. Aristov, G. I. Berezin, A. V. Kiselev, L. Ya. Kurdzyukova, V. A. Sinitzyn. Сб. «Molecular Sieves». London, 1968.
3. А. В. Киселев. Ж. физ. химии, 41, 2470 (1967).
4. А. Г. Безус, А. В. Киселев. Ж. физ. химии, 41, 2224 (1967).
5. W. A. Steele. Solid-Gas Interface, vol. 1. Ed. E. A. Flood, M. Dekker. N. Y., 1967, p. 307.
6. А. Г. Безус, В. П. Древинг, А. В. Киселев. Ж. физ. химии, 38, 59 (1964).
7. Б. Г. Аристов, В. Босачек, А. В. Киселев. Коллоиды. ж., 29, 754 (1967).

Б. П. Беринг (Институт физической химии АН СССР, Москва). Обсуждаемая статья Б. Г. Аристова и др. (стр. 367), представляющая собой обзор большой серии работ А. В. Киселева с соавторами, опубликованных за два последние года, не содержит какой-либо новой термодинамической или статистической теории адсорбционного равновесия, а излагает лишь метод описания экспериментальных данных. Для возможности применения этого метода необходимо предварительное измерение изотерм адсорбции для рассматриваемой системы хотя бы при двух различных температурах.

Метод заключается в том, что к изотермам, измеренным при T_1 и T_2 , применяется какое-либо уравнение изотермы (например, уравнение Хилла, Баррера, Киселева и т. д.), удовлетворительно описывающее экспериментальные данные в некоторой области заполнения $\theta = a/a_m$. Обычным способом для обеих температур определяются константы выбранного уравнения. Как правило, число этих констант для каждой изотермы (например, для уравнения Киселева) равно трем, и поэтому для двух изотерм оно равно шести. Шесть эмпирических констант можно сократить до пяти, если допустить, что a_m не зависит от T . После этого, предположив (в приближенном согласии с опытом), что логарифмы констант K_1 и K_n (см. обсуждаемую статью) линейно зависят от T^{-1} , авторы получают уравнение $p = f(\theta, T)$, содержащее пять эмпирических констант и «описывающее» изотермы адсорбции в изученном интервале T , а дифференцируя это уравнение по T , находят уравнение, выражающее зависимость дифференциальной теплоты адсорбции Q от θ и от констант K_1 и K_n . Таким образом, описание (я подчеркиваю это слово) экспериментально изученной зависимости p от θ и T достигается довольно дорогого ценой путем введения в уравнение изотермы адсорбции пяти (или большего числа) эмпирических констант.

В этом, и только в этом, состоит сущность предлагаемого метода. Очевидно, подобный метод обработки экспериментальных данных лишен какого бы то ни было значения для теории адсорбции. С помощью этого метода нельзя предсказать заранее температурную зависимость адсорбции на основании одной эмпирической изотермы, и поэтому он тривиален, а его дальнейшие применения не имеют перспективы. Если опытным путем измерены изотермы при T_1 и T_2 , то этот метод просто не нужен, так как, построив по изотермам линейные изотермы адсорбции и определив их наклон, можно найти эмпирическую зависимость Q от θ , не прибегая к вычислению пяти констант, характеризующих только данную систему.

Этот метод мог бы иметь некоторую ценность, если бы он действительно позволял находить энергию взаимодействия адсорбат — адсорбат. К сожалению, однозначное решение этой задачи невозможно. Хорошо известно, что в общем случае по виду изотермы или кривой теплот адсорбции невозможно отличить влияние неоднородности поверхности от проявления сил отталкивания между адсорбированными молекулами. Столь же неоднозначно истолкование полученных экспериментальных данных и при существовании аттракционных взаимодействий между адсорбированными молекулами. Так, например, если часть катионов в полостях цеолита делокализована и эти катионы обладают некоторой свободой перемещения, то рост адсорбции должен вызывать уменьшение их подвижности, вследствие чего энтропия цеолита будет уменьшаться, а теплота адсорбции (для системы адсорбат — адсорбент) будет увеличиваться с ростом заполнения. Подобно этому любая причина, способная вызвать уменьшение энтропии адсорбента, будет вызывать увеличение теплоты. Таким образом, наблюдаемое увеличение Q с T при адсорбции на цеолитах совершенно не обязательно означает только проявление аттракционных взаимодействий. Вследствие этого можно утверждать, что для количе-

ственного (а иногда даже и для качественного) решения вопроса об энергии и о характере взаимодействий между адсорбированными молекулами предлагаемый метод не пригоден.

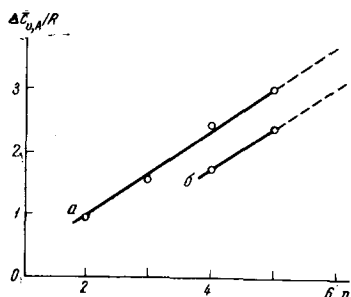
Сделаю еще несколько критических замечаний. На основании неубедительной аргументации авторы статьи во всех случаях принимают, что величина a_m не зависит от температуры, т. е. $\alpha = -d \ln a_m / dT = 0$. Это предположение допустимо только для строго локализованной адсорбции, так как в этом случае величина a_m просто равна числу адсорбционных центров на единице поверхности адсорбента, которое не зависит от T . В случае нелокализованной адсорбции приближение $\alpha = 0$ недопустимо грубо. Ранее нами было получено весьма общее выражение для энтропии адсорбции:

$$\Delta S = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_a = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_0 + \alpha \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \ln a} \right)_T.$$

Было показано, что в области существования температурной инвариантности характеристической кривой (например, при адсорбции на активном угле), т. е. при условии $(de/dT)_0 = 0$, изменение энтропии при адсорбции отрицательно и в хорошем согласии с опытом выражается величиной $\alpha(de/d \ln a)_T$, где $\varepsilon = RT \ln p_s/p$. В приближении $\alpha = 0$ величина $\Delta S = 0$, что находится в резком несоответствии со всеми экспериментальными данными по температурной зависимости адсорбции на активном угле. Столь же необоснованно применение условия $\alpha = 0$ к уравнению Хилла, которое сами авторы статьи называют уравнением для нелокализованной адсорбции.

Д. П. Пошкус (Институт химии и химической технологии АН Литовской ССР, Вильнюс). В статье Аристова, Безуса, Березина и Сидницына [1] приведены результаты измерений теплоемкости адсорбированных на графитированной саже бензола и *n*-гексана в широкой области заполнений поверхности при 293° К. Нами совместно с А. В. Киселевым и А. Я. Афреймовичем были проведены молекулярно-статистические расчеты дифференциальных изменений теплоемкости $\Delta \bar{c}_{v,A}$ бензола [2], метана, этана, пропана [3], *n*-бутана и *n*-пентана [4] при переходе из объема газа в адсорбированное состояние на базисной грани графита при низких заполнениях поверхности. Результаты расчетов $\Delta \bar{c}_{v,A}$ для этана, пропана, *n*-бутана и *n*-пентана (в качестве силовых центров молекул приняты звенья CH_3 и CH_2 и использованы эффективные потенциальные функции для взаимодействия этих силовых центров с поверхностью) приведены на рисунке.

Как видно из рисунка, $\Delta \bar{c}_{v,A}$ при фиксированной температуре увеличивается приблизительно линейно с увеличением числа n атомов углерода в молекуле. В литературе пока нет соответствующих опытных данных для этих молекул, однако производя экстраполяцию полученного линейного графика к более высоким значениям n , для *n*-гексана при 300° К получаем $\Delta \bar{c}_{v,A} = 7,2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$. Если это значение прибавить к значению теплоемкости *n*-гексана в газе при 298° К ($c_v = 32,2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$), то для адсорбированного на графите *n*-гексана при низких (нулевых) заполнениях поверхности и 298° К получаем $\bar{c}_{v,A} = 39,4 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$. Приведенные в статье [1] опытные значения теплоемкости *n*-гексана в области низких заполнений круто растут с увеличением заполнения поверхности, поэтому определение теплоемкости адсорбированного *n*-гексана при нулевых заполнениях затруднено. Однако опытные данные не противоречат полученному нами значению.



Рассчитанные значения $\Delta c_{v,A}$ для этана, пропана, *n*-бутана и *n*-пентана при 300° (а) и 450° К (б) в зависимости от числа *n* атомов углерода в молекуле

Для бензола, адсорбированного на базисной грани графита при 293° К, расчет дал значение $\bar{c}_{v,A} = 24$ кал/моль·град [2]. Приведенные в статье [1] опытные данные для бензола в области мономолекулярной адсорбции слабо зависят от заполнения поверхности и позволяют довольно точно определить экспериментальное значение теплоемкости адсорбированного бензола при нулевых заполнениях. Это значение практически совпадает с рассчитанным.

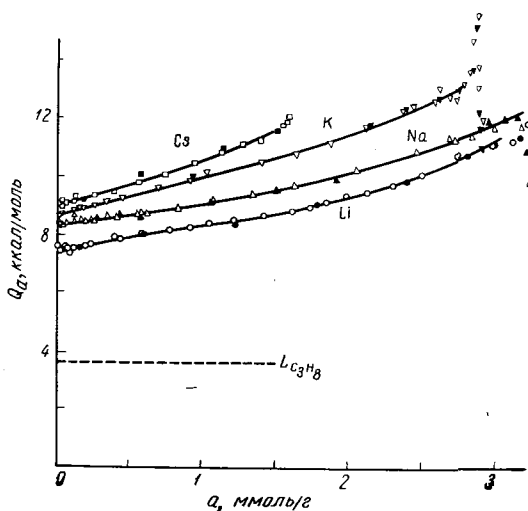
Таким образом, потенциальные функции взаимодействия молекул с графитом, рассчитанные при использовании приближенной полуэмпирической теории межмолекулярных взаимодействий, удовлетворительно описывают не только свободную энергию, теплоту и энтропию адсорбции, но также и теплоемкость адсорбата.

Л и т е р а т у р а

1. Б. Г. Аристов, А. Г. Безус, Г. И. Березин, В. А. Сеницын. Настоящий сборник, стр. 367.
2. А. В. Киселев, Д. П. Пошкус. Ж. физ. химии, 37, 1504 (1963); Trans. Faraday Soc., 59, 1438 (1963).
3. А. В. Киселев, Д. П. Пошкус, А. Я. Афреймович. Ж. физ. химии, 42, 2546 (1968).
4. А. Я. Афреймович. Настоящий сборник, стр. 57; А. В. Киселев, Д. П. Пошкус, А. Я. Афреймович. Ж. физ. химии, 44, 981 (1970).

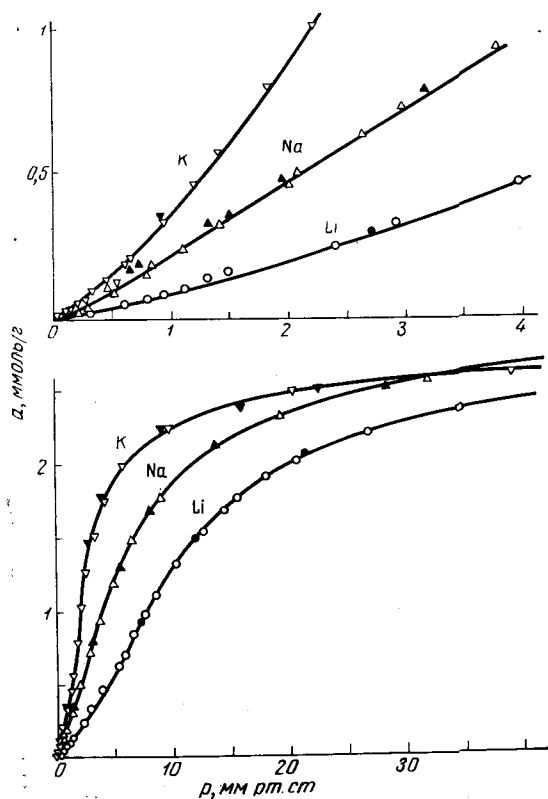
Т. А. Рахманова - Мельникова (Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет). В статье Б. Г. Аристова и др. (стр. 367) показана возможность применения уравнения с вириальными коэффициентами для описания изотерм адсорбции CO_2 цеолитами. Мы применили такое уравнение для описания изотерм и теплот адсорбции пропана на различных катионных формах цеолита типа X. Состав цеолитов и их предварительная обработка указаны в [1]. По отношению к молекулам пропана полости этих цеолитов являются энергетически довольно однородными [2]. Зависимость теплоты адсорбции пропана цеолитами LiX, NaX, KX и CsX от адсорбированного количества хорошо описывается (рис. 1) в широкой области заполнений (до 95%) уравнением (17) (стр. 372) с четырьмя константами $Q = \sum_{i=1}^4 Q_i a^{i-1}$.

Изотермы адсорбции пропана на LiX, NaX и KX в начальной области выпуклы к оси давлений и имеют точку перегиба (рис. 2). Такая форма изотермы свидетельствует о проявлении значительного взаимодействия адсорбат — адсорбат. Эти изотермы адсорбции хорошо описываются уравнением (14) (стр. 372), $(p = a \exp \sum_{i=1}^4 C_i a^{i-1})$ также с четырьмя констан-



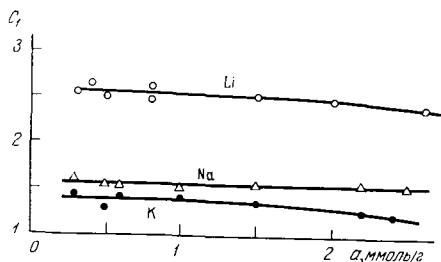
Р и с. 1. Зависимость дифференциальных теплот адсорбции пропана разными катионными формами цеолита X при 23° С от заполнения

Сплошные линии — расчет по уравнению $Q = \sum_{i=1}^4 Q_i a_i$; точки — эксперимент; черные точки — здесь и на рис. 2 — десорбция; -пунктир — теплота конденсации



Р и с. 2. Изотермы адсорбции пропана цеолитами LiX, NaX, KX при 23° С в двух масштабах

Сплошные линии — расчет по уравнению $p = \exp \sum_{i=1}^4 C_i a^{i-1}$, точки — эксперимент



Р и с. 3. Зависимость значения коэффициента C_1 в уравнении (14) на стр. 372 для систем пропан — цеолиты X при 23° С от значения a , до которого производилась обработка экспериментальной изотермы

тами C_i . Эти константы были определены для каждой катионной формы цеолита. Экспериментальные изотермы хорошо описываются также и другими уравнениями, учитывающими взаимодействие адсорбат — адсорбат [3, 4]. Однако уравнения в вириальной форме имеют то преимущество для адсорбции цеолитами, что в них не входит величина «емкости монослоя». Коэффициент C_1 определяет величину константы Генри $K_1 = \exp(-C_1)$. С увеличением радиуса катиона константа C_1 уменьшается (K_1 растет), т. е. изотерма поднимается тем круче, чем больше радиус катиона. Расчет коэффициентов C_1 из экспериментальных изотерм до разных a (например, для LiX от 0,3 до 2,6 ммоль/г; $a_s = 3,25$ ммоль/г) показал, что значения C_1 практически не зависят от выбранной границы a вплоть до $a \approx 1,5$ (рис. 3). Для данного случая неспецифической адсорбции пропана на цеолитах X эти значения C_1 пропорциональны константами Генри.

Указанное в статье Б. Г. Аристова и соавторов комбинирование уравнений для изотермы и теплоты адсорбции позволяет предсказать адсорбцию пропана указанными цеолитами при разных температурах.

Л и т е р а т у р а

1. О. М. Джигит, С. П. Жданов, А. В. Киселев, Т. А. Мельникова, К. Н. Микос, Г. Г. Муттик. Ж. физ. химии, **41**, 1431 (1967).
2. О. М. Джигит, К. Карпинский, А. В. Киселев, Т. А. Мельникова, К. Н. Микос, Г. Г. Муттик. Ж. физ. химии, **42**, 198 (1968).
3. А. В. Киселев. Докл. АН СССР, **117**, 1023 (1957); Коллоидн. ж., **20**, 338 (1958).
4. T. L. Hill. J. Chem. Phys., **14**, 441 (1946).

Д. П. Тимофеев (Институт физической химии АН СССР, Москва). Предлагаемое Б. П. Берингом и др. (стр. 382) определение понятия «микропора» не по геометрическому, а по энергетическому признаку неприемлемо, так как существование микропор при таком определении становится зависимым от температуры и природы вещества. С повышением температуры неравенство $\psi_{\min} \geq nkT$ ($n = 2 \div 4$) переходит в $\psi_{\min} < nkT$, и микропоры «исчезают». Так как ψ_{\min} зависит от природы вещества, то получается, что один и тот же сорбент в среде одного газа имеет поры, в среде другого газа не имеет. Микропоры как элементы пористой структуры существуют независимо от адсорбционных явлений, и энергетический подход авторов к классификации микропор в своей основе неправилен.

В обсуждаемой статье подчеркивается, что при адсорбции в микропорах последовательные адсорбционные слои не образуются, а происходит объемное заполнение адсорбционного пространства, т. е. всего объема микропор. Такое противопоставление не имеет физического смысла из-за малых размеров микропор. В микропорах практически весь объем сорб-

ционного пространства занимают молекулы, соприкасающиеся с поверхностью, т. е. лежащие в монослое. Это можно видеть на примере упаковки шаров радиуса r в сфере радиуса R . В таблице приведены данные о процентном содержании шаров, соприкасающихся с поверхностью, в зависимости от отношения R/r . Как видно из таблицы, при $R/r < 3$ все шары, заполняющие объем сферы (а их число может колебаться от 1 до 12), касаются поверхности, т. е. находятся в монослое. При $R/r > 3$ некоторое число шаров не соприкасается с поверхностью, но до $R/r = 4$ доля этих шаров мала.

Компактная укладка шаров радиуса r в сфере радиуса R

R/r	Максимальное число шаров в сфере N_0	Число шаров, каса- ющихся поверхности сферы N	$\frac{N}{N_0} \cdot 100, \%$
< 2	1	1	100
2	2	2	100
2,16	3	3	100
2,17	4	4	100
2,41	6	6	100
2,92	12	12	100
3,00	13	12	92
4,00	32	27	84

Цеолиты типа А и Х имеют сфероподобные сорбционные полости диаметром $\sim 12 \text{ \AA}$. Размеры молекул подавляющего большинства веществ $> 4 \text{ \AA}$, т. е. $R/r < 3$ и, следовательно, все адсорбированные молекулы лежат в монослое. Для образования последующих адсорбционных слоев в микропоре не остается места.

Аналогичные соотношения имеют место в микропорах другой геометрической формы. Например, по подсчетам Гольдмана и Поляни* при полном заполнении объема микропор активного угля на долю монослоя приходится до 60—80% этого объема. В цитированной работе рассматривается схема заполнения микропор путем образования островков двумерной жидкости, увеличивающихся с ростом давления в газовой фазе.

В работах Поляни речь идет не только об эквипотенциальных поверхностях, но и об эквипотенциальных линиях, и авторы статьи неправы, утверждая, что «основной физический образ теории Поляни — семейство параллельных эквипотенциальных поверхностей».

Предлагаемый способ пересчета изотерм адсорбции для разных температур содержит ряд недостаточно обоснованных допущений и громоздок; он значительно уступает методу Поляни, пригодность которого для приближенных расчетов проверена на большом экспериментальном материале.

При рассмотрении других вопросов авторы ошибочно считают, что отошли от теории Поляни. В действительности они остаются на позициях теории Поляни, в чем нетрудно убедиться, сопоставив содержание статьи, например, с упомянутой работой.

* F. Goldmann, M. Polanyi. Z. phys. Chem., 132, 321 (1928).

Л. В. Радужевич (Институт физической химии АН СССР, Москва). Попытка термодинамического описания сорбции пара в микропорах является полезной для практических расчетов, хотя физическая сущность этого процесса остается все еще не выясненной. Двадцать лет назад мною впервые было предложено уравнение характеристической кривой для микропористых сорбентов в виде функции Гаусса, и тогда же из полученного соотношения М. М. Дубинин вывел хорошо теперь известное уравнение изотермы сорбции паров для этих сорбентов [1].

Первоначально предложенное мною выражение возникло чисто эвристически просто из характерного вида «повернутых» экспериментальных кривых. Это уравнение изотермы сорбции некоторые теперь считают эмпирическим, тогда как другие говорят о «теории объемного заполнения микропор». Я не знаю такой теории и считаю, что она еще не создана, хотя и имеются отдельные теоретические попытки, которые еще нельзя признать теорией в строгом смысле слова. Возможно, что найденное уравнение изотермы действительно следует считать эмпирическим и что гауссову форму здесь надо рассматривать как счастливую находку. Не исключено, что она оправдывается в результате действия центральной предельной теоремы теории вероятности благодаря чрезвычайно сложной структуре системы. Однако теоретические попытки следует продолжать, хотя трудность, связанная с неопределенностью структуры микропористых сорбентов, ограничивает возможности. В этом отношении всякие отступления от предложенной изотермы имеют огромное значение для развития теории.

Статистическая термодинамика для описания сорбции в микропористых системах может быть построена из рассмотрения микрополостей как квазинезависимых подсистем большого канонического ансамбля. Вопрос сложности структуры здесь обходится допущением, что микрополости можно отождествлять с такими подсистемами. На этой идее основана интересная работа Бакаева [2], данные которой можно распространить с цеолитов (для которых она была развита) и на другие микропористые сорбенты. Уравнение изотермы сорбции, полученное Бакаевым, в предельных случаях приводится к уравнению изотермы адсорбции Ленгмюра и, следовательно, при самых малых заполнениях — к изотерме Генри. Однако общее уравнение изотермы здесь имеет слишком сложный вид, и автору работы не удалось показать, что оно при средних и больших заполнениях переходит в гауссову функцию.

Опытные данные при средних и больших заполнениях показывают, что при сорбции в микропористых сорбентах должны наблюдаться повышенные значения дисперсии и флуктуации энергии, на что мы ранее обратили внимание [3]. Это дает повод рассматривать более общий вопрос о флуктуациях термодинамических величин в таких системах, причем главное значение имеют флуктуации числа частиц в микрополостях. Грубая, но вероятно верная, оценка показывает, что в 1 см^3 активного угля имеется $\sim 5 \cdot 10^{20}$ микрополостей. Это значит, что при очень малых заполнениях многие полости вообще будут пустыми. Очевидно, для малых заполнений типичным является распределение Пуассона (для редких событий). Переходя к средним и большим заполнениям, мы должны иметь дело с гауссовым распределением, так как с помощью формулы Стирлинга можно строго доказать, что распределение Пуассона переходит в гауссово распределение для большого числа частиц в ячейке. Последнее отвечает опытными данным именно для повышенных заполнений.

Другим крайним предельным случаем распределения Пуассона является весьма малое заполнение, пока еще достижимое может быть в исключительных условиях опыта. В этом случае, когда большинство полостей остается почти пустым при конечном среднем числе частиц, распределение Пуассона вырождается в распределение Клаузиуса, изображаемое экспо-

нентой. Вводя сюда логарифм относительного давления, легко показать, что это распределение приводит к изотерме Генри, которая является крайним предельным видом изотерм сорбции и для микропористых систем. Заметим, что распределение Пуассона можно вывести из формулы для канонического распределения Гиббса, т. е. оно полностью согласуется с общими данными статистической термодинамики, как, впрочем, и вся полутермодинамическая теория флюктуаций.

Л и т е р а т у р а

1. М. М. Дубинин, Л. В. Радужкевич. Докл. АН СССР, 55, 331 (1947).
2. В. А. Бакаев. Докл. АН СССР, 167, 369 (1966).
3. Л. В. Радужкевич. Сб. «Цеолиты, их синтез, свойства и применение». М., «Наука», 1965, стр. 25.

Ю. А. Э л ь т е к о в (Институт физической химии АН СССР, Москва). Процесс поглощения молекул пара микропористыми адсорбентами может происходить с заполнением пор уже при сравнительно небольших относительных давлениях пара p/p_s . Однако при этом происходит взаимодействие молекул адсорбата с поверхностью пор, по крайней мере на первой стадии. Последующие порции молекул при благоприятных геометрических условиях могут, по-видимому, сорбироваться на уже адсорбированных молекулах.

Для описания процесса заполнения пор молекулами адсорбата М. М. Дубинин и Л. В. Радужкевичем предложено хорошо известное уравнение

$$av = W_0 \exp \left[- \frac{B'T^2}{\beta^2} \ln^2 (p_s/p) \right], \quad (1)$$

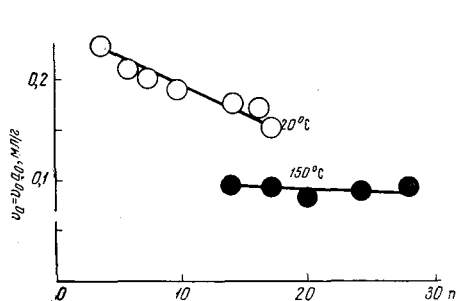
где W_0 — суммарный объем микропор; B'/β^2 — отношение, характеризующее энергию адсорбции.

В многочисленных работах М. М. Дубинина и его сотрудников показано, что это уравнение позволяет предсказать процесс сорбции активными углями I структурного типа для широкого круга веществ в широком интервале температур и давлений. Для этого нужно лишь определить изотерму адсорбции стандартного пара (например, бензола) при одной температуре и из этой изотермы оценить W_0 и B' .

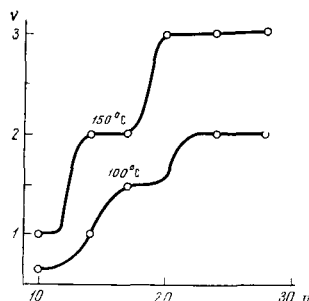
Однако многие случаи сорбции синтетическими цеолитами, например, цеолитом СаА, уравнение (1) описывает неудовлетворительно, если использовать значение плотности вещества в полостях, равное плотности его в нормальном жидком состоянии при температуре опыта.

В этих случаях нужно находить значение этой плотности из опытных данных как отношение a'_0/W , где a'_0 — величина предельной адсорбции в г/г адсорбента. Следовательно, нам представляется целесообразным в уравнение (1) ввести зависимость $W_0(M, T)$ от строения молекул адсорбата, а также и от температуры. Эта зависимость (где M — фактор, учитывающий химическое строение и размеры молекул адсорбата) должна учитывать суммарный объем микропор, доступный для молекул данного адсорбата при температуре опыта. Тем самым отпадает необходимость введения неизвестной величины — плотности вещества в адсорбированном состоянии.

Нами были получены предельные величины адсорбции a_0 цеолитом СаА n -алканов $C_{10} - C_{30}$ и установлено, что величина $v_a = v_0 a'_0$ (где v_0 — удельный объем вещества при температуре опыта, a'_0 — адсорбция в г/г) в этом случае не постоянна, а практически линейно уменьшается



Р и с. 1. Зависимость $v_a = v_{a0}$ от длины цепи n -алкана при сорбции на цеолите СаА



Р и с. 2. Зависимость средних чисел полостей цеолита, занимаемых одной молекулой n -алкана при насыщении (v) от числа атомов С в углеродной цепи (n) и температуры

с ростом числа атомов углерода (или молекулярной массы) n -алкана (рис. 1). Аналогичный характер при адсорбции n -алканов получен для зависимости v_a от T . Таким образом, введение определенной зависимости $W_0 = W_0(M, T)$ в уравнение (1) позволит увеличить границы его выполнимости для более широкого круга адсорбционных систем.

Можно предположить, что сорбированные цеолитом молекулы n -алканов располагаются в полостях таким образом, чтобы одна молекула n -алкана $C_{10} - C_{30}$ занимала бы одну, две или три полости (целое число полостей), т. е. должно происходить заполнение полостей в соответствии с соотношением размеров молекул и полостей. С ростом температуры скорость сорбции молекул n -алканов цеолитом СаА сильно возрастает, но предельные величины адсорбции v_a уменьшаются. При этом осуществляется статистическое распределение молекул по полостям с возможным изменением подвижности элементов цепи и изменением средней конфигурации сорбированных молекул. Однако и в данном случае наблюдается скачкообразное изменение величин n (числа полостей цеолита, приходящихся на одну сорбированную молекулу алкана) с ростом температуры по мере удлинения цепи молекул n -алкана (рис. 2). Для подтверждения этого предположения нужны дополнительные исследования с привлечением спектральных и электрических методов.

А. Л. К л я ч к о - Г у р в и ч (Институт органической химии АН СССР, Москва). Статья Б. П. Беринга и других (стр. 382) является дальнейшим развитием работ авторов по теории объемного заполнения. Лет 12 назад появилась работа этих авторов, показавшая возможность расчета изостерических теплот адсорбции по одной изотерме. Однако формула содержала величину α — коэффициент объемного расширения адсорбированной фазы. Неопределенность этой величины вносила некоторый произвол в расчет теплот адсорбции. В представленной статье авторы нашли новые пути для решения этой задачи.

В основу теории положена модель, согласно которой молекула попадает в однородное адсорбционное поле и ей все равно, в какой точке этого поля находиться. Проверять такую картину следовало бы при малых заполнениях. Между тем теория объемного заполнения до сих пор применялась только в области больших заполнений, когда говорить об однородности поля очень трудно, так как объем микропор заполнен конденсированной фазой адсорбата. Поэтому для развития теории большое значение

имеет то, что авторам удалось во втором методе распространить теорию на область малых заполнений. Н. В. Кельцев привел данные (см. стр. 412) о применении теории объемного заполнения к адсорбции различных веществ на цеолитах. Следует заметить, что сам факт описания экспериментальной изотермы уравнением Дубинина — Радushkevича еще не может служить доказательством протекания адсорбции по механизму объемного заполнения. Нет ничего удивительного в том, что уравнение с тремя константами описывает экспериментальные данные, тем более если для каждого гомологического ряда выбирается свое стандартное вещество. Известно, что в полостях цеолитов адсорбционный потенциал сильно неоднороден. Поэтому адсорбция на цеолитах многих веществ может не удовлетворять определению адсорбции в микропорах, данному в докладе Беринга и др.

В основу новых методов определения теплот адсорбции по одной изотерме положен экспериментальный факт линейности изостер адсорбции. Однако, имея одну изотерму адсорбции, нельзя определить, выполняется ли это условие. Случай нелинейности изостер описан, например, в одной из работ М. М. Дубинина для адсорбции бензола на цеолите NaX. Б. П. Беринг и В. В. Серпинский описали фазовый переход в адсорбате, сопровождающийся изломом на изостерах адсорбции. Хотя такие случаи встречаются редко, никогда нельзя быть уверенным, что не имеешь дело именно с таким случаем.

Мне кажется, что предложенные в статье методы определения теплот адсорбции по одной изотерме очень интересны сами по себе и для развития теории объемного заполнения, но вряд ли они найдут широкое применение для определения теплот адсорбции.

А. А. Гроссманн (Центральный институт физической химии Германской академии наук, Берлин). Расчеты теплот адсорбции на реальных адсорбентах при малых степенях заполнения представляют не только теоретический, но и большой практический интерес. Я считаю нужным отметить существенный вклад в эту проблему работы, изложенной в статье Б. П. Беринга и соавторов. Конечно, предложенный этими авторами метод расчета (так называемый метод изопикн) содержит некоторые произвольные допущения, но приводимый ими и имеющийся в нашем распоряжении большой экспериментальный материал не только подтверждает, но и оправдывает сделанные допущения.

Наши работы, проводимые в тесном контакте с авторами статьи, привели к выводу, что при адсорбции низших *n*-алканов на цеолитах метод изопикн приводит к неплохим результатам. Однако с ростом числа С-атомов в молекуле *n*-алкана наблюдаются значительные расхождения результатов расчета и опыта. Нами предложена некоторая модификация предложенного метода, существенно улучшающая положение. Речь идет о методе построения изопикн (т. е. линий постоянной плотности газов при очень высоких температурах).

Расчет по уравнению состояния идеального газа приводит (см. таблицу) к недостаточно удовлетворительным результатам. Как указывают авторы статьи, положение может быть улучшено, если пользоваться эмпирическим уравнением состояния реального газа, например, восьмиконстантным уравнением Бенедикта — Вебба — Рубина (БВР). Мы предлагаем другой путь усовершенствования расчета, приводящий к лучшему совпадению вычисленных и измеренных теплот адсорбции алканов вплоть до высоких значений числа углеродных атомов.

Идея метода состоит в следующем. Мы считаем, что при весьма высоких температурах можно рассматривать каждую CH_2 -группу (или концевую CH_3 -группу) в молекуле адсорбированного алкана как группу, не-

зависимую в кинетическом отношении и при этом пользоваться уравнением состояния идеального газа. Другими словами, для любого алкана мы вычисляем изопикну по уравнению

$$\lg p = \lg \left(\frac{na}{W_0} RT \right), \tag{1}$$

где a — величина адсорбции, моль/г ; n — число С-атомов в молекуле.

Результаты расчета по этой формуле также приведены в таблице. Величина na в этих расчетах принята равной $2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/г}$, а для T принято значение 100° С . Как видно из таблицы, по этому весьма простому способу получаются величины теплот адсорбции, вполне удовлетворительно совпадающие с опытом. Изложенный метод позволяет также исключительно просто находить инкременты теплоты адсорбции для СН_2 -группы и для некоторых других групп.

Пусть точки B и B' на рисунке означают экспериментальные значения адсорбции двух различных веществ на данном адсорбенте при одной и той же температуре. Предположим, что эти две точки удовлетворяют условию $n_1 a_1 = n_2 a_2$. В этом случае мы можем построить по (1) общую изопикну и провести через B и B' касательные к этой изопикне. Так как при этом точки A и A' весьма близки к друг к другу, мы можем для разности

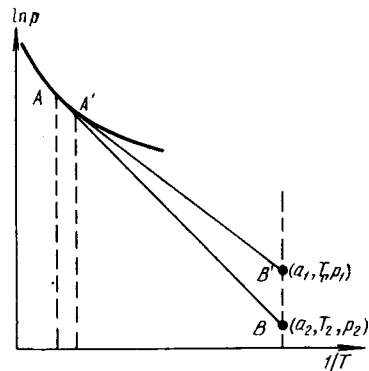


Схема для расчетов по формуле (2)

Изостерические теплоты адсорбции (в ккал/моль) углеводородов на цеолите СаА при заполнении $\theta \leq 0,2$

n-Алкан	Расчет по методу изопикн			Эксперимент [1–4]
	уравнение идеального газа	уравнение БВР	уравнение (1)	
Этан	6,4	6,8	6,8	6,7
Пропан	8,2	9,1	8,9	8,9
n-Бутан	8,0	8,4	10,5	10,7
n-Пентан	11,3	—	12,3	14,2
n-Гептан	13,8	17,0	16,0	17,0
n-Докан	16,3	17,4	18,3	19,3
n-Додекан	18,4	—	22,1	22,7
n-Тридекан	19,0	20,0	—	21,5
n-Тетрадекан	20,5	—	24,5	24,9
n-Гексадекан	—	—	25,4	—
n-Октадекан	20,7	24,2	28,2	29,7

теплот адсорбции двух веществ написать

$$\Delta Q \approx RT_1 \ln \left(\frac{p_1}{p_2} \right). \tag{2}$$

Уравнение (2) и представляет собой решение поставленной задачи. Так как специфичность любого вещества учтена положением экспериментальной точки B , то этот метод в принципе применим и для сравнения теплот адсорбции n -алканов с другими веществами сходного строения

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m\text{R}$, где R представляет собой группу типа $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $=\text{CH}_2$, т. е. группу, не отличающуюся существенно по молекулярному весу от группы CH_3 . В этом случае, очевидно, n в уравнения (1) равно $(m + 2)$. Нам представляется, что изложенный метод расчета может оказаться практически весьма полезным.

Л и т е р а т у р а

1. A. Grossmann, K. Fiedler. Z. phys. Chem., 236, 38 (1967).
2. W. Schirmer, G. Fiedrich, A. Grossmann, H. Stach. Сб. «Molecular Sieves». London, 1967.
3. Л. Г. Гаркавенко, О. М. Джигит, А. В. Киселев, К. Н. Микос, Г. Г. Муттик. Ж. физ. химии, 41, 244 (1967).
4. А. Гроссманн, М. Бюлов, В. Ширмер. Изв. АН СССР, Серия хим., 1969, 520.

Н. В. К е л ь ц е в (Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева). Рабочие условия процесса адсорбционного разделения газов и паров должны выбираться таким образом, чтобы поглонительную способность приблизить к максимальной. Наиболее достоверно адсорбционное равновесие в системе пар — микропористый адсорбент в области относительно высоких степеней заполнения адсорбционного пространства описывает теория объемного заполнения микропор.

Для выявления параметров уравнений этой теории нами были изучены в широком температурном интервале, охватывающем возможные условия проведения как стадии адсорбции, так и стадии десорбции, изотермы основных компонентов промышленных газовых смесей. В качестве адсорбентов, наряду с синтетическими цеолитами, использовались различные промышленные активные угли. При проведении экспериментов особое внимание уделялось чистоте веществ, используемых в качестве адсорбата. Во всех случаях их чистота превышала 99,9%.

Обработка экспериментального материала показала, что опытные данные в широком интервале степени отработки адсорбционной емкости (0,3—0,95) удовлетворительно описываются теорией объемного заполнения пор. В связи с регулярным строением цеолитов их структурные константы (предельный адсорбционный объем W_0 и характеристика микропористости B) являются фиксированными и в зависимости от типа цеолитов предельный адсорбционный объем W_0 (в $\text{см}^3/\text{г}$) формованных образцов, содержащих 16—20% связующего, имеет следующее значение: NaA — 0,205; CaA — 0,223; CaX и NaX — 0,235, т. е. на 30—33% ниже рассчитанных объемов полостей кристаллических цеолитов соответствующих типов. Средние константы B гранулированных цеолитов при стандартном веществе — азоте имеют следующие значения: для NaA — 4,90; CaA — 5,50; CaX — 6,15; NaX — $6,55 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-2}$.

Величины предельного сорбционного объема цеолитов, вычисленные из изотерм адсорбции нормальных парафиновых углеводородов, последовательно уменьшаются при увеличении числа атомов углерода в молекуле углеводорода; что, очевидно, связано с плотностью упаковки молекул в адсорбционных полостях. Вследствие этого при расчете адсорбционной способности цеолитов по нормальным парафиновым углеводородам в величину W_0 следует вводить поправочные коэффициенты на плотность упаковки K_v , значения которых изменяются от 1 для этана до 0,70 для октана в случае цеолита CaA и от 1 (этан) до 0,84 (октан) для цеолита NaX.

Более разнороднопористый адсорбент — активный уголь не испытывает депрессии величины предельного адсорбционного объема вплоть до *n*-гептана. Например, предельный адсорбционный объем активного угля СКТ, определенный из изотерм адсорбции *n*-C₄H₁₀, *n*-C₅H₁₂ и *n*-C₆H₁₄, одинаков и составляет 0,537 см³/г. Только для высших углеводородов часть особо мелких пор газовых углей типа СКТ недоступна [1].

Для 30 различных адсорбентов нами были определены значения коэффициентов аффинности на промышленных мелкопористых адсорбентах (стандартное вещество — азот). Коэффициенты аффинности нормальных парафиновых углеводородов в случае адсорбции как на активных углях, так и на цеолитах достаточно близки к теоретическим значениям, вычисленным по отношению паракхоров исследуемого и стандартного веществ, что связано с дисперсионным характером адсорбционного взаимодействия.

В то же время цеолиты, как и силикагели, обладают способностью образовывать акцепторно-донорные связи с молекулами, содержащими π-электроны. Однако в отличие от силикагелей акцепторами электронов у цеолитов служат не ионы водорода, а катионы щелочной и щелочно-земельной подгруппы периодической системы элементов. Наличие дополнительных электростатических взаимодействий проявляется в большей крутизне изотерм, чем это предсказывается теорией. Все адсорбаты, молекулы которых обладают дипольным и квадрупольным моментами, кратными связями, отличаются повышенными коэффициентами аффинности. Сравнение опытных и теоретических значений коэффициента аффинности показало, что для гомологических рядов олефиновых и ароматических углеводородов соответствие теории и опыта достигается, если в качестве стандартного вещества выбрать простейший углеводород ряда, например, этилен для олефиновых и бензол — для ароматических углеводородов [2].

Таким образом, термические уравнения теории объемного заполнения пор в случае адсорбции газов и паров содержат постоянные для каждого типа цеолитов структурные константы и три константы, зависящие от типа адсорбата: коэффициент аффинности β (при условии, что стандартным веществом является первый член соответствующего гомологического ряда), молярный объем вещества в адсорбированном состоянии *V*^{*} (или константу уравнения Ван-дер-Ваальса *b*) и коэффициент плотности упаковки *K_p*. В общем виде уравнение для газов (*T* > *T_{кр}*) имеет вид:

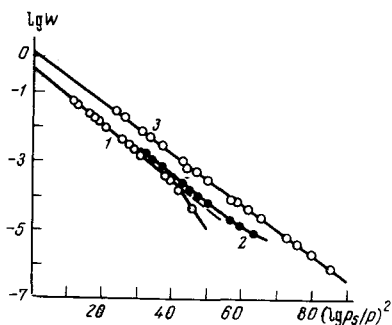
$$a = \frac{K_p W_0}{b} \exp \left[- B \frac{T^2}{\beta^2} \left\{ \lg \left(\tau^2 \frac{p_{кр}}{p} \right) \right\}^2 \right] \quad (1)$$

и для паров (*T* < *T_{кр}*)

$$a = \frac{K_p W_0}{v^*} \exp \left[- B \frac{T^2}{\beta^2} \left(\lg \frac{p_s}{p} \right)^2 \right]. \quad (2)$$

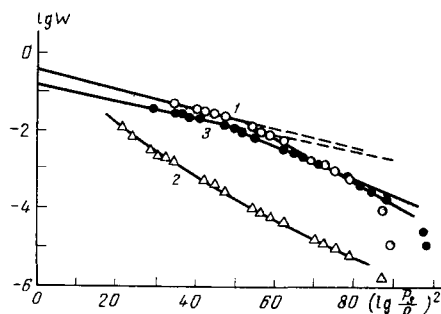
Л и т е р а т у р а

1. Н. В. Кельцев. Сб. «Получение, структура и свойства сорбентов». М., Госхимиздат, 1959, стр. 39.
2. Ю. И. Шумяцкий, Н. В. Кельцев, Н. С. Торочешников. Труды Московского химико-технологического института им. Д. И. Менделеева, 48, 242 (1965).



Р и с. 1. Изотермы адсорбции неона на угле БАУ

1 — 140° К; 2 — 60° К; 3 — 20,4° К



Р и с. 2. Изотермы адсорбции кислорода на различных адсорбентах при 80° К и 90° К

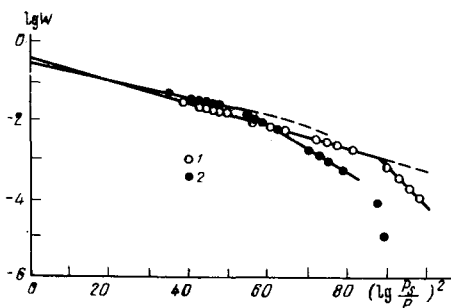
1 — БАУ; 2 — силикагель; 3 — БАУ (90° К)

В. С. Коган, М. Ф. Федорова, А. И. Карнус (Физико-технический институт АН УССР, Харьков). Адсорбция газов микропористыми телами при низких температурах и давлениях — это основа крио-адсорбционной вакуумной техники. Нами проведены исследования адсорбции ряда газов и их смесей на различных адсорбентах при весьма низких температурах (вплоть до 4,2° К) и низких давлениях (вплоть до 10^{-7} — 10^{-8} мм рт. ст.). Было проведено сравнение полученных результатов для следующих случаев:

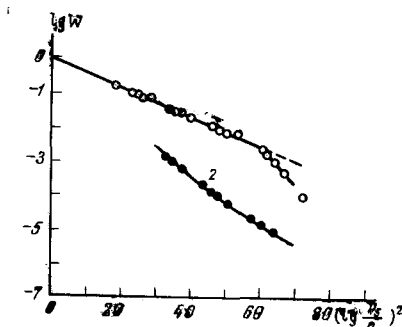
1. Адсорбция одного газа на данном адсорбенте при различных температурах (адсорбция неона на угле БАУ при 14, 20,4 и 60° К; адсорбция водорода и гелия на угле БАУ при 4,2 и 20,4° К; адсорбция кислорода на угле БАУ при 80 и 90° К и др.) (рис. 1).

2. Адсорбция одного газа при данной температуре на различных адсорбентах (адсорбция неона при 20,4° К на угле БАУ и силикагеле; адсорбция кислорода при 80° К на угле БАУ и силикагеле) (рис. 2).

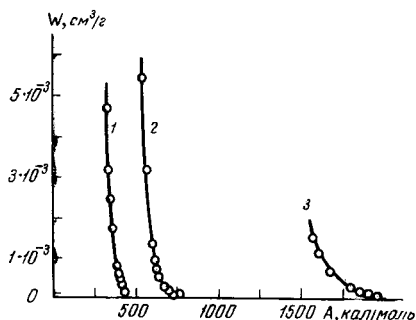
3. Адсорбция на данном адсорбенте при данной температуре газов, близких по температурам кипения и критическим температурам, но отличающихся по характеру вандерваальсовых сил, например инертного газа и газа с двухатомными молекулами (адсорбция неона и водорода на угле БАУ при 20,4° К (адсорбция аргона и кислорода на угле БАУ при 80° К) (рис. 3).



Р и с. 3. Изотермы адсорбции аргона (1), кислорода (2) на угле БАУ при 80° К



Р и с. 4. Изотермы адсорбции аргона (1) и неона (2) на угле БАУ при 60° К



Р и с. 5. Распределение адсорбированных объемов W при адсорбции неона на угле БАУ по величинам $A = RT \lg(p_s/p)$
1 — 14°; 2 — 20,4°; 3 — 60° К

4. Адсорбция на данном адсорбенте при одной температуре однотипных газов (например, инертных), но обладающих различными температурами кипения и критическими температурами (адсорбция неона и аргона на угле БАУ при 60° К) (рис. 4).

Изотермы для всех газов приведены в координатах уравнения Дубинина—Радushкевича. Таким образом оказалось возможным выяснить зависимость механизма адсорбции при низких температурах и давлениях от температуры, пористой структуры адсорбента и природы адсорбируемого газа. Во всех случаях, когда низки силы взаимодействия адсорбированных молекул с адсорбентом (инертные газы, широкопористый адсорбент) и сравнительно высока энергия тепловых колебаний молекул адсорбента, имеет место адсорбция с образованием монослоя. Изотермы адсорбции соответствуют закону Генри (адсорбция неона при 60° К на угле БАУ, адсорбция неона при 20,4° К и кислорода при 80° К на силикагеле). Во всех остальных случаях адсорбция происходит по механизму объемного заполнения пор и хорошо описывается уравнением Дубинина — Радushкевича. Однако линейная зависимость $\lg W$ от $[\lg(p_s/p)]^2$, как правило, не имеет места при больших значениях $[\lg(p_s/p)]^2$, т. е. при больших значениях работы адсорбции A . При давлениях $10^{-5} - 10^{-7}$ мм рт. ст. значения адсорбции начинают систематически отклоняться вниз от экстраполированной прямой. Чем меньше силы взаимодействия адсорбат — адсорбент, тем позже начинается отклонение от уравнения Дубинина — Радushкевича и тем меньше величина отклонений от него. Например, изотерма адсорбции неона на угле БАУ при 20,4° К описывается этим уравнением вплоть до самых больших значений $[\lg(p_s/p)]^2$.

Описанные явления, возможно, объясняются тем, что при низких температурах часть наиболее тонких пор не принимает участия в адсорбции, так как молекулы, обладая малой подвижностью, блокируют их устья, не проникая внутрь. Чем ниже температура и чем больше потенциальные барьеры для перемещения адсорбированных молекул по поверхности адсорбента, тем больше диаметр пор, с которого начинает быть заметным эффект выключения части их объема из участия в адсорбции. При разных температурах в адсорбции принимают участие разные поры; это видно также и из того, что функция $W = f(A)$ не является характеристической, независимой от температуры. Чем выше температура, тем дальше в сторону больших значений работы адсорбции (A) сдвинута кривая $W = f(A)$. На рис. 5 приведены кривые распределения адсорбированных объемов по работам адсорбции для неона на угле БАУ при различных температурах.

А. А. И с и р и к я н (Институт физической химии АН СССР, Москва).
Вопреки высказанному в дискуссии мнению, что якобы двухконстантные уравнения изотерм адсорбции не соответствуют современному состоянию науки и что только многоконстантные уравнения имеют право на жизнь. я считаю необходимым заметить следующее. Хотя, конечно, каждая лиш-

ная константа в уравнении позволяет лучше описать некоторую совокупность экспериментальных данных, но вместе с тем каждая лишняя эмпирическая константа обесценивает теоретическую значимость уравнения. Поэтому и впредь двухконстантные уравнения изотерм адсорбции (БЭТ, Ленгмюра и др.) будут занимать почетное положение в адсорбционных теориях, а также являться незаменимым подспорьем в практических работах. Трехконстантные уравнения приобретают некоторое значение после того, как в них вводится значение одной из констант (емкости монослоя a_m), полученной все же из двухконстантного уравнения. Несколько слов о приоритете в вопросе об уравнении изотермы адсорбции, учитывающем латеральные взаимодействия. Рассмотрим четыре уравнения

$$K_1 h = \frac{\theta}{(1 + K_2 \theta)}, \quad (1)$$

$$K_1 h = \frac{\theta}{(1 + K_2 \theta - \theta)}, \quad (2)$$

$$K_1 h = \frac{\theta}{(1 + K_2 \theta - \theta - K_2 \theta^2)}, \quad (3)$$

$$K_1 h = \frac{\theta}{(1 - \theta) e^{K_2 \theta}} \approx \frac{\theta}{(1 + K_2 \theta - \theta - K_2 \theta^2)}. \quad (4)$$

Здесь K_1 и K_2 — константы, характеризующие взаимодействие адсорбент-адсорбат и адсорбат-адсорбат; $h = p/p_s$; $\theta = a/a_m$. Уравнение (1) было получено Дубининым и Серпинским [1] на основе идеи о возрастающей роли тангенциального взаимодействия при адсорбции воды на углеродных адсорбентах. Эта идея была обобщена Воскресенским [2], давшим оригинальный метод рассмотрения «тангенциальных комплексов» (наподобие «вертикальных комплексов» БЭТ) на поверхности адсорбентов и получившим уравнение (2).

Опубликованное Киселевым [3] уравнение (3) по идее аналогично уравнению (2) (в то время авторы статей [1—3] работали в одной лаборатории). Следует также заметить, что уравнение (3) является приближенным следствием уравнения (4), предложенного Фрумкиным [4] еще в 1925 г. Однако в статье [3] не содержится ссылки ни на [4], ни на [1, 2].

Принято, к сожалению, связывать уравнение изотермы адсорбции, вытекающее из двумерного аналога уравнения Ван-дер-Ваальса

$$K_1 h = \left[\frac{\theta}{(1 - \theta)} \right] \exp \left\{ \left[\frac{\theta}{(1 - \theta)} \right] \pm K_2 \theta \right\} \quad (5)$$

с именами Хилла (1946 г.) или де-Бура (1953 г.). Соответствующие уравнения двумерного состояния были впервые описаны Семеновым [5] для случая преобладания сил притяжения между адсорбированными молекулами и Магнусом [6] для преобладания сил отталкивания. Правильный путь вывода уравнения (5) через уравнения Гиббса и двумерное уравнение состояния впервые был дан Хюккелем [7] еще в 1932 г. Знак плюс в экспоненте соответствует отталкиванию, а минус — притяжению между адсорбированными молекулами. Мне кажется, что было бы справедливым называть уравнение (5) уравнением Хюккеля.

Л и т е р а т у р а

1. М. М. Дубинин, В. В. Серпинский. Докл. АН СССР, 99, 1033 (1954).
2. А. А. Воскресенский. Докл. АН СССР, 119, 724 (1958).
3. А. В. Киселев. Докл. АН СССР, 117, 1023 (1957).
4. A. N. Frumkin. Z. phys. Chem., 116, 446 (1925).
5. N. N. Semenov. Z. phys. Chem., B7, 471 (1930).
6. A. Magnus. Z. phys. Chem., A142, 401 (1929); Trans. Faraday Soc., 28, 386 (1932).
7. E. Hückel. Trans. Faraday Soc., 28, 442 (1932).

А. В. Киселев (Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет; Институт физической химии АН СССР). По крайней мере для неспецифической адсорбции на достаточно однородных поверхностях непористых кристаллов (например, графитированных термических саж, нитрида бора) и пористых кристаллов (цеолитов X с небольшими обменными катионами Li^+ , Na^+) изотермы адсорбции имеют общую форму [1] — это кривые с перегибом в области заполнения первого слоя для непористой поверхности или полостей для цеолитов. Изотермы с таким перегибом, обращенные вначале выпуклостью к оси давлений газа, для графитированных термических саж являются не исключением, а правилом. На цеолитах такие изотермы обнаружены Босачеком [2] для адсорбции ксенона, Баррером и Уитменом [3] для адсорбции фосфора, Аристовым, Босачеком и Киселевым [4] для адсорбции Хе и Кг, Безусом, Киселевым и Седлачеком [5] для адсорбции этана и Мельниковой [6] для адсорбции пропана. Такие изотермы можно описать лишь уравнениями, в которых учтены, хотя бы приближенно, взаимодействия адсорбат — адсорбат.

По-видимому, из использованных в [1] уравнений наиболее общим является вириальное уравнение (14). Оно было получено Уилкинсом [7], а также в работах [8]. Уравнение этого вида для адсорбции цеолитом получено Баррером и Кохленом [9] на основании теории растворов, в которой цеолит рассматривался как растворитель. Это уравнение пригодно и для адсорбции на неоднородных адсорбентах; многие известные уравнения изотерм являются его частными случаями. Все эти уравнения имеют своим пределом, в соответствии с требованиями молекулярной статистики [10], уравнение Генри. Можно ожидать, что уравнение (14) с тремя-четырьмя коэффициентами удовлетворительно опишет адсорбцию и на других микropористых адсорбентах, начиная от самых малых заполнений.

Константы этих уравнений довольно просто зависят от T . Это позволяет вычислять на ЭВМ зависимость адсорбции как от p , так и от T , а теплоты адсорбции — от заполнения. С небольшим числом констант можно охватить не только область начальных и средних, но и довольно высоких заполнений, а в комбинации с уравнением БЭТ (с поправкой на отклонение состояния адсорбата от жидкого) — также и область полимолекулярной адсорбции. При этом, однако, надо иметь в виду, что полезный для практических целей охват возможно более широкого интервала заполнений приводит к отклонению констант от их молекулярно-статистических выражений как вириальных коэффициентов.

В статье [1] и в работах [11] показано, что приближенный учет взаимодействий адсорбат — адсорбат позволяет объяснить зависимости от заполнений как теплоты адсорбции, так и, что особенно важно, теплоемкости, которая очень чувствительна к происходящим при изостерическом нагревании молекулярным переходам, например, к диссоциации двумерных комплексов.

Я не могу согласиться со сделанным А. А. Исирияном сопоставлением уравнений (1) — (4) (стр. 416). Во-первых, Исириян вообще не упоминает об уравнении Вильямса — Генри, полученном в самом начале 20-х годов и уже содержавшем экспоненциальный член. Во-вторых, уравнение Дубинина — Серпинского не описывает адсорбции вблизи $h \approx 1$, а уравнение Воскресенского не передает наблюдаемые изотермы с перегибом вблизи $\theta = 0,5$. Наконец, следует отметить, что уравнения (1) и (2) на стр. 416 также вытекают из уравнения (4). Уравнения (1) и (2) были рассмотрены мною в обзорах [12, 13]

В связи с докладом Беринга и соавторов [14] я хочу сделать следующие замечания. Существенным добавлением к теории Поляни явилось сделанное М. М. Дубининым и Л. В. Радупкевичем выражение характеристической кривой с помощью функции Гаусса. Оно позволило очень

просто производить расчеты адсорбции при разных T и p в области средних и высоких заполнений. Оно успешно применяется не только для адсорбции в микропорах, но и на разных неоднородных поверхностях. Связь с постулатами Поляни не оборвана, так как утверждение авторов доклада [14] о том, что «насыщенная адсорбционная фаза представляет собой конденсированную квазизжидкую фазу, находящуюся под действием адсорбционного поля, эквивалентного некоторому избыточному гидростатическому давлению», совпадает с одним из постулатов Гольдмана и Поляни [13], и в этом нет ничего плохого.

Адсорбционные места распределяются по закону Гаусса не всегда, так как структура адсорбента часто определяется не законами случая, а законами строения, для пористых кристаллов — законами кристаллохимии. Поэтому и нельзя требовать, чтобы уравнение Дубинина и Радushkevicha описывало все случаи адсорбции цеолитами, в частности, область малых заполнений, где должно выполняться уравнение Генри, и случаи изотермы с перегибом. Вместе с тем это уравнение обычно удовлетворительно описывает области сильного искривления изотерм, обращенных выпуклостью к оси заполнений.

Использование (следуя Гольдману и Поляни [15]) термического коэффициента расширения жидкости в качестве приближенной меры термического расширения адсорбата при достаточно больших заполнениях и для молекул, не слишком крупных по отношению к размерам пор, допустимо. Однако его недостаточно для описания изотермы при малых, а часто и при средних заполнениях. Графическое выражение зависимости $\ln p$ от T^{-1} в виде прямых до критической и более высоких T (рис. 1 на стр. 389) нельзя считать обоснованным, так как уравнение Клайперона — Клаузиуса $dp/dT = -\Delta S/\Delta v$ переходит в идеальную форму $d \ln p/d(1/T) = -L/R$ только при температурах много ниже критической. Кривую испарения нельзя изображать прямой в столь широком интервале T . Изостеры адсорбции в этих координатах аппроксимируются прямыми также лишь на ограниченном интервале T . Указанные в докладе [14] приемы представляют эмпирические способы расчета адсорбции и теплоты адсорбции на ограниченном интервале заполнений и температур. Поэтому при их использовании нужно соблюдать осторожность, особенно в тех случаях, когда в одной полости может разместиться лишь небольшое число молекул или даже только часть молекул.

Этот расчетный метод не объясняет причины различий в адсорбционных свойствах разных систем. Не следует считать, что объемное заполнение микропор принципиально отличается от адсорбции на непористых и крупнопористых адсорбентах. Многочисленные примеры изотерм адсорбции цеолитами с перегибом [1—6] показывают, что это не так. Сопоставление зависимостей теплоты адсорбции и смещения валентных колебаний от заполнения полостей цеолита [16] показывает, что молекулы, примыкающие к стенкам и находящиеся в средней части полости, находятся в разных состояниях. Это же вытекает из ИК-спектров адсорбированного цеолитами метанола [17]. Использование этих явлений будет способствовать, как я надеюсь, развитию молекулярно-статистической теории, которая для цеолитов даст, вероятно, достаточно точные решения.

Л и т е р а т у р а

1. Б. Г. Аристов, А. Г. Безус, Г. И. Березин, В. А. Сеницын. Настоящий сборник, стр. 387.
2. В. Босачек. Сб. «Цеолиты, их синтез, свойства и применение». М. — Л., «Наука», 1965, стр. 103.
3. R. M. Barrer, J. L. Whiteman. J. Chem. Soc., A1967, 13.
4. A. V. Kiselev. Discuss. Faraday Soc., 40, 205 (1965); Б. Г. Аристов, В. Босачек, А. В. Киселев. Коллоидн. ж., 29, 753 (1967); Trans. Faraday Soc., 63, 2057 (1967).

5. *З. Седлачек*. Настоящий сборник, стр. 396.
6. *Т. А. Мельникова*. Настоящий сборник, стр. 403.
7. *F. J. Wilkins*. Proc. Roy. Soc., A164, 496 (1938).
8. *J. A. Barker, D. H. Everett*. Trans. Faraday Soc., 58, 1608 (1962); *А. В. Киселев*. Ж. физ. химии 41, 2470 (1967); *Г. А. Мартынов, А. Л. Мулер, И. Б. Иванов*. Настоящий сборник, стр. 343, уравнение (20).
9. *R. M. Barrer, B. Coughlan*. Сб. «Molecular Sieves». London, 1967.
10. *D. M. Young, A. Crowell*. Physical Adsorption of Gases. London, Butterworth, 1962.
11. *Г. И. Березин, А. В. Киселев*. Ж. физ. химии, 42, 1982, (1968); *J. Colloid. Interface Sci.*, 22, 161 (1966); *A. V. Kiselev. J. Colloid. Interface Sci.*, 28, 430 (1968).
12. *А. В. Киселев*. Коллоидн. ж., 20, 238 (1958).
13. *А. В. Киселев*. Ж. физ. химии, 35, 233 (1961).
14. *Б. П. Беринг, Е. Г. Жуковская, Б. Х. Размуков, В. В. Серпинский*. Настоящий сборник, стр. 382.
15. *F. Goldman, M. Polanyi*. Z. Phys. Chem., 132, 321 (1928).
16. *К. Т. Геодакян, А. В. Киселев, В. И. Лыгин*. Ж. физ. химии, 43, 201 (1969).
17. *А. В. Киселев, Л. Кубелкова, В. И. Лыгин*. Ж. физ. химии, 38, 2719 (1964).

М. М. Дубинин (Институт физической химии АН СССР, Москва). Я хотел бы кратко остановиться на теории объемного заполнения микропор, в отношении которой в некоторых выступлениях было проявлено явное ее непонимание.

Теория основана на весьма ограниченной экспериментальной информации. Основной или первый вариант теории основан на экспериментальном факте соблюдения температурной инвариантности характеристической кривой. В теории Поляни это положение соблюдалось для ограниченного верхнего предела температурного интервала, например до 80° С для бензола. В теории объемного заполнения микропор без введения эмпирических констант это положение распространено для наиболее яркого примера углеродных адсорбентов вплоть до температур, существенно превышающих критические. Для бензола верхняя изученная граница отвечает 350° С (критическая температура 290° С). Теория имеет критерий, определяющий границы выполнения условия температурной инвариантности.

Без введения каких-либо определяемых из опыта констант теория распространяется на различные парообразные и газообразные вещества, так как для вычисления коэффициентов аффинности характеристических кривых надо знать только химическую формулу рассматриваемого вещества и таблицу инкрементов паракхора по Сагдену.

При наличии осложняющих взаимодействий для молекул с неравномерной электронной плотностью, как это показал Н. В. Кельцев, все отклонения практически исключаются выбором первого члена соответствующего гомологического ряда (например, этилена для всех олефинов) в качестве стандартного пара.

Знание только двух параметров микропористой структуры активного угля для типичного случая узкого распределения микропор по данным малоуглового рентгеновского метода позволяет вычислить адсорбционные равновесия и отвечающие им термодинамические функции, например, для бензола в интервале температур 20—350° С при среднем отклонении данных расчета от опыта, не превышающем 5—6%. Возможность такого расчета определяет энтропийный критерий. Теория получила широкое практическое применение.

Естественно, что теория не претендует на универсальность. Она отвечает случаю объемного заполнения микропор. Это понятие имеет физический смысл, когда для примера цеолитов число молекул при предельном

заполнении полости достаточно велико и составляет, например, 30—15 молекул. В совместной работе с О. Кадлецом показана применимость теории в широком интервале температур для адсорбции воды цеолитом NaX. Само собой разумеется, что если в полости цеолита может разместиться только небольшое число молекул, например 2—3 молекулы, представление об объемном заполнении пор теряет смысл, и нельзя рассчитывать на применимость рассматриваемого варианта теории.

Представление о наличии микропористой компоненты в общем сорбционном объеме позволяет вывести из тупика структурные расчеты для мелкопористых минеральных адсорбентов, например силикагелей.

Я хотел бы сделать очень краткое заключение по другим обсуждавшимся теоретическим представлениям. Развиваемые А. В. Киселевым с сотрудниками теоретические представления, основанные на учете взаимодействий адсорбент — адсорбат и адсорбат — адсорбат, для различных типов адсорбции имеют смысл только для тех случаев, когда соблюдаются исходные положения, например, об энергетической однородности поверхности адсорбента или об идеализированной модели локализованной адсорбции. Только для таких случаев многочисленные константы (до 5—6) имеют физический смысл. При переходе к реальным адсорбентам с энергетически неоднородной поверхностью, и в особенности микропористым даже такого регулярного строения, как цеолиты, все эти расчеты по многоконстантным уравнениям приобретают чисто эмпирическое значение.

Н. С. Гурфейн, Д. П. Добычин, Л. С. Коплиенко (Всесоюзный научно-исследовательский институт нефтехимических процессов, Ленинград). Представляется полезным провести на идеализированной модели теоретический анализ общей картины изменения геометрических и энергетических характеристик адсорбционного взаимодействия под влиянием уменьшения размера пор до размера сорбируемых молекул.

Нами исследована энергия молекул, находящихся в поре, имеющей форму бесконечно длинного цилиндра радиуса r . Цилиндр считается сплошным, т. е. атомы (ионы, молекулы), образующие стенки поры, малы по сравнению с адсорбируемыми молекулами и прилегают друг к другу столь близко, что поверхность лишена геометрического и энергетического рельефа. Толщина стенок принимается одноатомной (одномолекулярной). Используемый метод применим и в тех случаях, когда стенки пор имеют любую толщину, а сами поры не аппроксимируются сплошными цилиндрами. Молекулы адсорбируемого вещества аппроксимируются шарами, энергия взаимодействия которых с атомами (молекулами) стенок определяется потенциалом Леннарда-Джонса:

$$V(x) = -Ax^{-6} + Bx^{-12}, \quad (1)$$

где x — расстояние между двумя взаимодействующими частицами; A и B — константы, зависящие от природы взаимодействующих веществ. Потенциальная энергия $E(r, r')$ молекулы, находящейся в бесконечно длинном цилиндре радиуса r на расстоянии r' от его оси, очевидно, выражается уравнением

$$E(r, r') = n \int_{s(r)} V(r, r') ds(r), \quad (2)$$

где n — число атомов (молекул) на единице площади боковой поверхности цилиндра. Интегрирование ведется по всей боковой поверхности цилиндра $S(r)$. Принимая больцмановское распределение, можно легко

написать следующее выражение для усредненной по ее сечению энергии молекулы:

$$\bar{E}(r) = \frac{\int_{s(r)} E(r, r') \exp[-E(r, r')/RT] d\sigma(r')}{\int_{s(r)} \exp[-E(r, r')/RT] d\sigma(r')} \quad (3)$$

В (3) оба интеграла берутся по площади сечения цилиндра, перпендикулярной его стенкам.

Для проведения вычислений необходимо определить постоянные A , B и n . Введем безразмерную переменную $\xi = x/L$ и положим $L = (B/A)^{1/2}$. Тогда выражение (1) примет вид

$$V(\xi) = k(-\xi^{-6} + \xi^{-12}) \equiv k\Phi(\xi), \quad (1')$$

где $k = A^2/B$. В соответствии с этим (2) и (3) преобразуются следующим образом:

$$E(r, r') = nkL^2 \int_{s(\xi)} \Phi(\xi, \xi') ds(\xi) \equiv nkL^2 \Phi(\xi, \xi'), \quad (2')$$

$$\bar{E}(r) = nkL^2 \frac{\int_{s(\xi)} \Phi(\xi, \xi') \exp[-\Phi(\xi, \xi')/RT \cdot nkL^2] ds(\xi')}{\int_{s(\xi)} \exp[-\Phi(\xi, \xi')/RT \cdot nkL^2] ds(\xi')} \equiv nkL^2 W(\xi). \quad (3')$$

Постоянная $C = nkL^2$ определяется по значению энергии адсорбции на плоской поверхности. Потенциальная энергия молекулы, находящейся на расстоянии r от плоскости, дается выражением

$$E(r) = n \int V(r, r') ds(r') \quad (4)$$

или

$$E(r) = kL^2 n \int \Phi(\xi, \xi') ds(\xi') \equiv nkL^2 F(\xi). \quad (4')$$

Как следует из (4'), функция $E(r)$ имеет тот же вид, что и $F(\xi)$, приведенная на рис. 1, а. Минимальная величина потенциальной энергии $[E(r)]_{\min}$ есть энергия десорбции молекулы с плоской поверхности ($-E_0$). Таким образом, для определения величины $kL^2 n$ следует найти минимум функции $F(\xi)$, взяв интеграл, фигурирующий в (4'), находим, что минимум функции $F(\xi)$ равен $-0,3\pi$. Подставляя этот результат в (4') для $[E(r)]_{\min} = -E$ (где E_0 — энергия адсорбции на плоской поверхности), получим, что

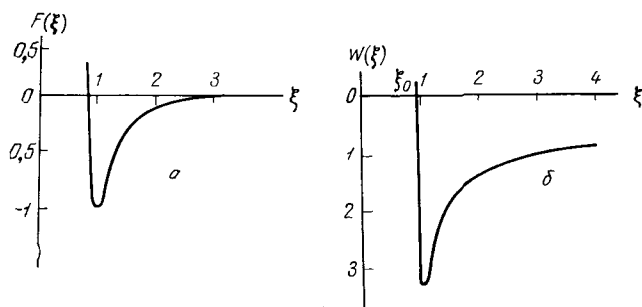
$$kL^2 n = \frac{E_0}{0,3\pi}. \quad (5)$$

Результаты вычисления функции $W(\xi)$ из (3') с помощью ЭВМ «Урал-2» приведены на рис. 1, б. Принимая величину максимального радиуса поры, в которую уже не может проникнуть молекула (точка пересечения кривой с осью ξ), равной радиусу сорбируемой молекулы, находим L по формуле

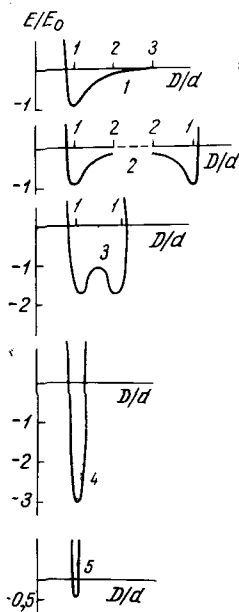
$$L = \frac{r_0}{\xi_0}. \quad (6)$$

На рис. 2 в безразмерных координатах (E/E_0) , (D/d) (где E — текущее значение потенциальной энергии в поре; D — диаметр поры;

d —диаметр молекулы) даны кривые потенциальной энергии молекул в порах различных относительных размеров, вычисленные из (2), значений функции $W(\xi)$ (см. рис. 1, б) и (6). Место адсорбции (дно потенциальной «ямы») совпадает с центром поры лишь в непосредственной близости D к d . При $D/d \leq 2$ плотность упаковки адсорбируемого вещества должна уменьшаться особенно заметно. Это вызывает кажущееся уменьшение объема пор, измеряемого адсорбционным путем, по сравнению с кажущимся и насыпным весом сорбента. При $D/d \rightarrow 1$ энергия адсорбции падает от $(E_{ad})_{max}$ до нуля на протяжении 3% величины диаметра молекулы (поры), и поры становятся недоступными для молекул. Максимальное увеличение энергии адсорбции соответствует $D/d = 1,1$. На рис. 3, а приведены отрезки потенциальных кривых для значений D/d , равных $\infty, 1,4, 1,2$ и $1,1$. Рисунок 3, б, иллюстрирующий перемещение положения минимума потенциальной ямы, показывает, что по мере сужения пор сначала происходит «оттягивание» адсорбируемой молекулы противоположной стенкой, а затем приближение на расстояние, меньшее, чем при адсорбции на плоской поверхности. Изменения расстояния молекулы от поверхности ($\sim 25\%$ от нормального значения) также должны дополнительно влиять на плотность упаковки сорбируемых молекул. Возможно, что небольшие различия в величине адсорбции молекул различной величины и формы в

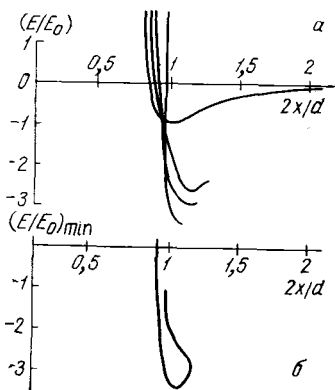


Р и с. 1. Зависимость функций $F(\xi)$ (а) и $W(\xi)$ (б) от ξ



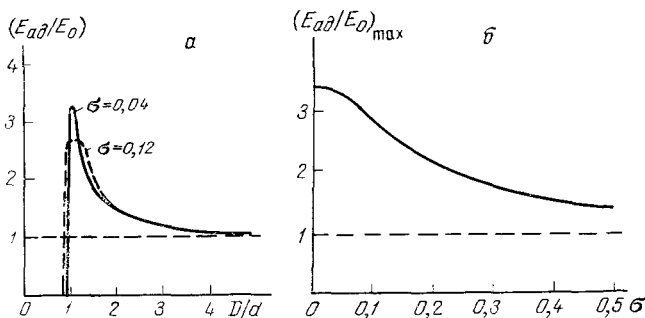
Р и с. 2. Кривые потенциальной энергии молекул в порах различных размеров

1 — плоская поверхность;
2 — $D/d = \infty$; 3 — $D/d = 1,4$;
4 — $D/d = 1,2$; 5 — $D/d = 1,1$



Р и с. 3. Потенциальные кривые (а) и положение минимума потенциальной ямы (б) в порах различных размеров

Р и с. 4. Кривые $E_{ад}/E_0 = f(D/d)$ для однородно- и неоднороднопористых сорбентов (а) и кривые $(E_{ад}/E_0)_{max} = f(\sigma)$



ряде случаев вызываются именно этими явлениями и не должно рассматриваться как экспериментальное свидетельство недоступности части пор для более крупных молекул, т. е. неоднородности пористой структуры исследуемого сорбента.

На рис. 4, а показана зависимость относительной энергии (E/E_0) адсорбции от относительного размера цилиндрических пор (D/d) . Величина максимального значения этой энергии, в 3,37 раза превышающая величину энергии адсорбции на плоской поверхности, близко совпадает с экспериментальными данными о теплотах адсорбции на микропористых адсорбентах при малых степенях заполнения *. Для молекул, оказавшихся на «дне» тупиковых пор, эта величина может возрасти до 4—4,3.

На рис. 4, а нанесены кривые $E_{ад}/E_0 = f(D/d)$, вычисленные нами на ЭВМ для идеально-однороднопористого сорбента и для неоднороднопористых сорбентов с нормальным распределением объема пор по радиусам для значений дисперсии $\sigma = 0,04$ и $0,12$. На рис. 4, б приведена функция $(E_{ад}/E_0)_{max} = f(\sigma)$. Эти результаты разумно согласуются с существующими экспериментальными данными.

Г. И. Березин (Институт физической химии АН СССР, Москва). Экспериментально обнаружено, что адсорбированное вещество обладает рядом аномальных свойств, в частности, значительным интервалом температуры «плавления» ниже температуры плавления нормальной жид-

* А. А. Исириян, А. В. Киселев. Докл. АН СССР, 110, 1009 (1956).

кости (см., например, [1]). В связи с этим высказывались различные предположения об особом «твердоподобном» и «жидкоподобном» состояниях адсорбата. Эти явления в настоящее время еще мало изучены. Вместе с тем, исходя из общих термодинамических соотношений, можно показать, какие процессы происходят в адсорбционной системе при ее охлаждении ниже нормальной температуры плавления.

Рассмотрим систему, состоящую из адсорбента любой геометрической структуры, содержащего предельно адсорбированное количество вещества a_s , и отдельно (вне адсорбента) это же вещество в виде нормальной жидкости. Обе части системы сообщаются через газовую фазу. Вся система находится в замкнутом объеме при температуре плавления нормальной жидкости $T_{пл}$. В условиях равновесия давление пара адсорбата $p_a = p_{тв}$ равно давлению насыщенного пара жидкости. При бесконечно медленном понижении температуры ниже $T_{пл}$ вещество вне адсорбента может существовать лишь в виде кристаллов (если переохлаждение нормальной жидкости исключено). Так как температура для всей системы одна и та же, условием ее равновесия при любых температурах ниже $T_{пл}$ будет равенство давления пара адсорбата над адсорбентом и насыщенного пара этого же вещества в кристаллическом состоянии вне адсорбента. Изменение давления пара кристалла $p_{тв}$ при изменении температуры зависит только от температуры (при достаточно больших размерах кристалла) и определяется уравнением Клапейрона — Клаузиуса

$$\frac{dp_{тв}}{dT} = \frac{L_{тв} p_{тв}}{RT^2}, \quad (1)$$

где $L_{тв}$ — теплота сублимации. Изменение давления пара адсорбированного вещества зависит от двух переменных: T и величины адсорбции a . Полное изменение давления пара адсорбата с температурой выражается равенством

$$\frac{dp_a}{dT} = \left(\frac{\partial p_a}{\partial T} \right)_a + \left(\frac{\partial p_a}{\partial a} \right)_T \frac{da}{dT}. \quad (2)$$

Производная $(\partial p_a / \partial T)_a$ определяется из уравнения изостеры адсорбции

$$\left(\frac{\partial p_a}{\partial T} \right)_a = \frac{Q_a p_a}{RT^2}, \quad (3)$$

где Q_a — теплота адсорбции при величине адсорбции a . При $T < T_{пл}$ из условий равновесия следует, что $p_a = p_{тв}$, $dp_a/dT = dp_{тв}/dT$, и из (1—3), что

$$\frac{da}{dT} = \frac{L_{тв} - Q_a}{RT^2} \left(\frac{\partial a}{\partial \ln p_a} \right)_T. \quad (4)$$

Производная $(\partial a / \partial \ln p_a)_T$ определяется из наклона изотермы адсорбции при $p_a = p_{тв}$ и соответствующей температуре $T \leq T_{пл}$. Так как она всегда больше нуля, то из выражения (4) следует, что (по крайней мере при $a > a_m$) $L_{тв} > Q_a$, и поэтому для сохранения равновесия при понижении температуры часть адсорбированного вещества переходит в объемную кристаллическую фазу вне адсорбента. При быстром охлаждении кристаллическая фаза может находиться в высокодисперсном состоянии, частично или полностью внутри пор адсорбента (см., например, [2]). Однако такая система термодинамически менее устойчива и при длительном выдерживании в изотермических условиях она должна перейти в более стабильную с достаточно крупными кристаллами. Разность $L_{тв} - Q_a$ представляет в этом случае теплоту перехода вещества из адсорбирован-

ного слоя в кристаллическую фазу. Эта разность может изменяться от нуля (так как Q_a увеличивается с уменьшением величины a , особенно в области $a \leq a_m$) до нормальной теплоты плавления объемной жидкости (так как в области $a \gg a_m$, $Q_a \approx L_{ж}$, а $L_{ТВ} - L_{ж} = L_{пл}$ [1—3]).

Понижение температуры ниже $T_{пл}$ вызывает уменьшение предельно адсорбированного количества a_s (при $p_a = p_{ТВ}$) на величину

$$\Delta a = a_s - a = \int_{T_{пл}}^T \frac{L_{ТВ} - Q_a}{RT^2} \left(\frac{\partial a}{\partial \ln p} \right)_T dT. \quad (5)$$

Значительное уменьшение a_s с понижением температуры ниже $T_{пл}$ действительно было обнаружено в ряде работ (см., например, [4]). Переход адсорбированного вещества в кристаллическую фазу вне адсорбента или в его порах при охлаждении вызывает изменение теплоемкости системы (уменьшение при охлаждении и увеличение при нагревании) на величину

$$\Delta C = (L_{ТВ} - Q_a) \frac{da}{dT} = \frac{(L_{ТВ} - Q_a)^2}{RT^2} \left(\frac{\partial a}{\partial \ln p} \right)_T. \quad (6)$$

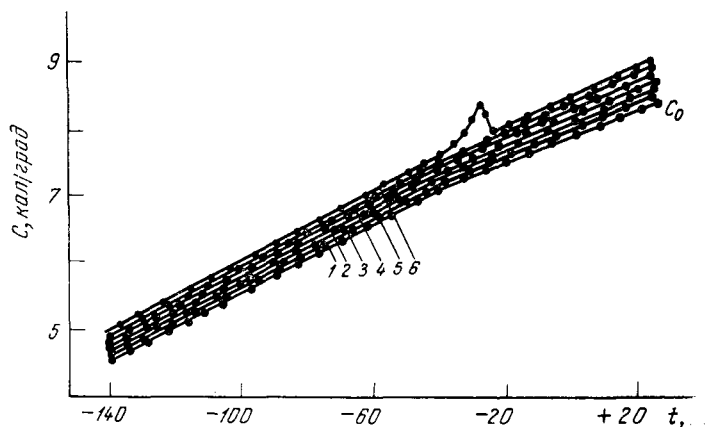
Появление максимумов на кривых зависимости теплоемкости адсорбционных систем от температуры наблюдалось в ряде работ (см., например, [1—3]).

Л и т е р а т у р а

1. J. A. Morrison, L. E. Drain. J. Chem. phys., 19, 1063 (1951).
2. T. Takamura. Sci. Repts. Tohoku Univ., Ser. 1, 41, 261 (1958).
3. Г. И. Березин, А. А. Козлов, А. В. Киселев, Л. Я. Курдюкова. Ж. физ. химии, 41, 1757 (1967).
4. А. В. Киселев, В. В. Куличенко. Ж. физ. химии, 29, 316 (1955).

Г. И. Березин, А. А. Козлов, Л. В. Кузнецова (Институт физической химии АН СССР, Москва). Хорошо известно, что адсорбированное вещество обладает рядом аномальных свойств при превращениях ниже нормальной температуры плавления. Однако детально такие свойства еще мало изучены. Калориметрические измерения теплоемкости адсорбционных систем позволяют подробно проследить за превращениями адсорбата по появлению максимумов на кривых зависимости теплоемкости от температуры.

Нами изучена теплоемкость бензола, адсорбированного крупнопористым силикагелем КСК-2, в широком интервале низких температур при различных величинах адсорбции. Полученные результаты сопоставлены с данными по теплоемкости *n*-гексана, адсорбированного на том же образце силикагеля [1]. Теплоемкость адсорбционной системы бензол — силикагель измерена при различных величинах заполнения поверхности и пор силикагеля. Для удобства величину адсорбции относили к емкости плотного моно слоя, величина которой была определена из известной удельной поверхности силикагеля и вандерваальсовых размеров молекулы бензола. В области малых заполнений это отношение (θ) составляет соответственно: 0,16; 0,26; 0,37; 0,53; 0,67; 0,72; 1,05, а в области больших заполнений θ равно 1,46; 1,86; 2,73; 3,55; 5,36; 7,29; 9,31. Измерения проводились в калориметре, описанном в [2]. Зависимость суммарной измеряемой теплоемкости системы (включающей теплоемкость собственно калориметра, теплоемкость адсорбента и теплоемкость адсорбированного бензола) от температуры показана на рис. 1 и 2. Положение измеренных

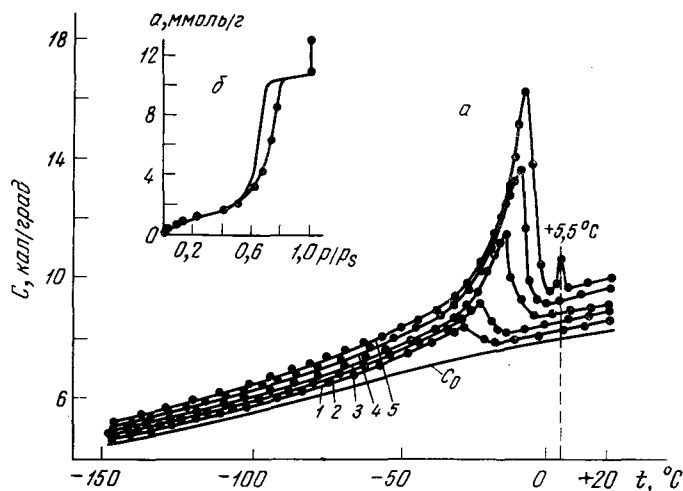


Р и с. 1. Теплоемкость системы бензол — силикагель КСК-2 при малых заполнениях поверхности

C_0 — теплоемкость калориметра с адсорбентом без адсорбата. Значения θ : 1 — 0,37; 2 — 0,72; 3 — 1,05; 4 — 1,46; 5 — 1,86; 6 — 2,73

адсорбционных точек, соответствующих определенным заполнениям поверхности, показано на рис. 2, б, на котором дана изотерма адсорбции бензола на силикагеле КСК-2 при 20° С, по данным [3].

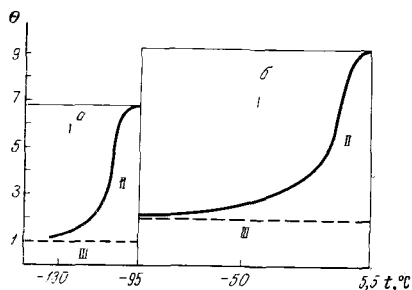
Теплоемкость адсорбционной системы при небольших степенях заполнения поверхности характеризуется постоянным ростом с повышением температуры во всем измеряемом интервале температур. Кривая теплоемкости, соответствующая заполнению 1,86, имеет небольшой очень пологий максимум в интервале температур от —56 до —16° С. При переходе к заполнению $\theta = 2,73$ максимум приобретает отчетливую форму. В случае же адсорбционной системы *n*-гексан — силикагель подобный максимум появляется уже при заполнении $\theta = 1,4$ [1]. С дальнейшим уве-



Р и с. 2. Теплоемкость системы бензол — силикагель при больших заполнениях поверхности (а) и изотерма адсорбции бензола на силикагеле КСК-2 при 20° С (б)

C_0 — теплоемкость калориметра с адсорбентом без адсорбата.

1 — $\theta = 2,73$; $a/a_s = 0,29$; 2 — $\theta = 3,55$; $a/a_s = 0,38$; 3 — $\theta = 5,36$; $a/a_s = 0,57$; 4 — $\theta = 7,29$; $a/a_s = 0,78$; 5 — $\theta = 9,31$; $a/a_s = 1,04$



Р и с. 3. Диаграммы состояний *n*-гексана (а) и бензола (б), адсорбированных силикагелем при относительном давлении $p/p_s = 1$

I — твердая фаза; *II* — жидкоподобная фаза; *III* — адсорбат, не претерпевающий фазового превращения

личением заполнения величина максимумов растет и их вершины сдвигаются в сторону более высоких температур, приближаясь к температуре плавления объемной фазы. Наличие на кривой теплоемкости при $\theta = 9,31$ второго максимума обусловлено плавлением избыточного бензола, находящегося вне пор силикагеля. Положение вершины этого максимума соответствует нормальной температуре плавления бензола $+5,5^\circ \text{C}$. Поскольку появление максимумов на кривых теплоемкости связано поглощению теплоты плавления, то графическим интегрированием кривых зависимости теплоемкости адсорбата от температуры в области максимума можно определить теплоту этого фазового превращения. При расчетах принималось, что 1,8 плотного монослоя адсорбата в плавлении не участвует, так как заметные максимумы на кривых теплоемкости начинают появляться при заполнениях $\theta > 1,8$. Результаты расчетов теплоты плавления адсорбированного бензола приведены в таблице, из которой видно, что теплоты плавления адсорбированного бензола при различных заполнениях поверхности так же, как и теплота плавления адсорбированного силикагелем *n*-гексана [41], близки к теплоте плавления объемной фазы. Из зависимости теплоемкости адсорбированных веществ от температуры и теплот фазового превращения для различных заполнений поверхности силикагеля могут быть рассчитаны диаграммы состояний (фазовый состав — температура адсорбированного вещества) для разных заполнений поверхности адсорбента. На рис. 3 приведены диаграммы состояний адсорбированных *n*-гексана и бензола для степени заполнения, соответствующей относительному давлению $p/p_s = 1$.

Теплота плавления адсорбированного силикагелем КСК-2 бензола и положение вершины максимумов теплоемкости при различных заполнениях поверхности

θ	L , ккал/моль	T , $^\circ\text{C}$	θ	L , ккал/моль	T , $^\circ\text{C}$
2,73	$2,1 \pm 0,4$	-28	7,29	$1,8 \pm 0,1$	-8
3,55	$2,0 \pm 0,2$	-22	9,31	$2,0 \pm 0,1$	-6,6
5,36	$1,8 \pm 0,15$	-14	Объемная фаза	2,375	+5,6

Из рассмотрения этих диаграмм видно, что область существования жидкоподобной фазы простирается на значительный интервал температур ниже точки плавления объемного вещества, т. е. для адсорбированных силикагелем *n*-гексана и бензола не существует определенных точек плавления, а существует интервал температур, внутри которого адсорбат претерпевает изменение состояния, соответствующее объемному плавлению вещества. При каждой данной температуре этого интервала находятся в равновесии определенное количество жидкоподобной и твердоподобной фаз. Твердоподобная фаза состоит, как показано термодинамическим

путем в [4], из нормальных кристаллов (*n*-гексана или бензола), находящихся вне адсорбционного пространства. Свойства же жидкоподобной фазы отличаются от свойств нормальной жидкости. Кроме жидкоподобной и твердой фаз при любой температуре для *n*-гексана существует мономолекулярный, а для бензола примерно двумолекулярный слой адсорбированного вещества, не претерпевающий никаких превращений, сопоставимых с объемным фазовым переходом.

Специфическая адсорбция бензола силикагелем отличается от адсорбции *n*-гексана на том же адсорбенте значительно большей энергией взаимодействия адсорбированных молекул с гидроксильированной поверхностью силикагеля [3, 5]. Причиной того, что влияние силового поля адсорбента при адсорбции бензола распространяется на большую статистическую толщину слоя адсорбата, чем в случае *n*-гексана, может являться специфичность взаимодействия бензола с гидроксильированной поверхностью силикагеля. Кроме того, свойства адсорбированного вещества не следует рассматривать в отрыве от свойств адсорбирующей поверхности. Свойства адсорбента могут предопределить характер изменения теплоемкости адсорбированного вещества при адсорбции, особенно при малых заполнениях поверхности.

Л и т е р а т у р а

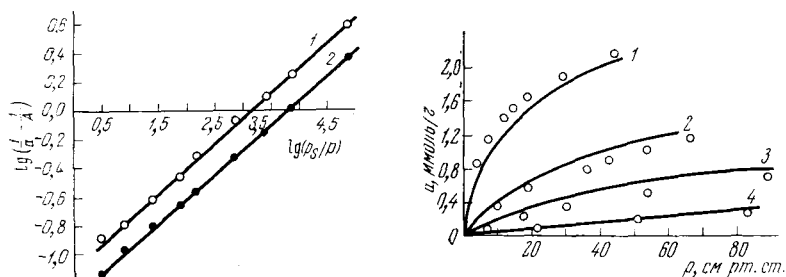
1. Г. И. Березин, А. В. Киселев, А. А. Козлов. Ж. физ. химии, 41, 1426, 1757 (1967).
2. Г. И. Березин, А. В. Киселев, А. А. Козлов. Ж. физ. химии, 38, 2106 (1964).
3. А. А. Исирикян, А. В. Киселев. Ж. физ. химии, 32, 679 (1958).
4. Г. И. Березин, Ж. физ. химии, 42, 589 (1968).
5. А. А. Исирикян, А. В. Киселев. Ж. физ. химии, 31, 2127 (1957).

В. М. К и с а р о в (Филиал Государственного научно-исследовательского института по промышленной и санитарной очистке газов, Дзержинск). Для описания адсорбции паров в широком интервале равновесных относительных давлений и температур на твердых адсорбентах мы предлагаем следующее модифицированное уравнение Ленгмюра с тремя константами:

$$a = \frac{AB (p/p_s)^n}{1 + B (p/p_s)^n}. \quad (1)$$

Константа *A* представляет собой величину предельной адсорбции $a_0 = W/v$, где *v* — мольный объем пара или газа в адсорбированном состоянии; *W* — предельный сорбционный объем без той части, в которой может происходить капиллярная конденсация. Константа *B* зависит от природы поверхности и структуры сорбента (безразмерная величина). Постоянная *n*, как показала обработка большого количества опубликованных опытных данных по адсорбции газов и паров на активных углях, силикагелях и цеолитах, зависит от природы и структуры сорбента, от природы адсорбата, температуры и равна kT/β (*k* — константа; *T* — абсолютная температура; β — коэффициент аффинности).

Для определения *W*, *B* и *k* достаточно трех экспериментальных точек на одной изотерме адсорбции одного какого-либо вещества на данном адсорбенте. Знание их дает возможность рассчитывать для того же сорбента изотермы адсорбции других газов и паров (при этом за *v* принимается объем 1 ммоль адсорбата в жидком состоянии; при температуре выше критической вместо *v* берется константа Ван-дер-Ваальса *b*).



Р и с. 1. Изотермы адсорбции бензола на активных углях
1 — уголь Г-6; 2 — уголь СУ; сплошные линии — расчет (4); точки — эксперимент

Р и с. 2. Изотермы адсорбции окиси углерода на активном угле
Сплошные линии — расчет по (1); точки — эксперимент. 1 — 194,7°; 2 — 239,6°;
3 — 273°; 4 — 319,4° С

В случае заполнения сорбционного объема при небольших p/p_s уравнение (1) преобразуется в уравнение Фрейндлиха

$$a = kp^n, \quad (2)$$

а при $n = 1$ — в уравнение Ленгмюра

$$a = \frac{AB'p}{1 + B'p}. \quad (3)$$

Уравнение (1) было проверено на большом экспериментальном материале, на активных углях, силикагелях и цеолитах. Ниже приводится несколько иллюстраций применимости этого уравнения. В таблице при-

Величины адсорбции (в ммоль/г) на активном угле
 $B = 4,9$; $k = 1,205 \cdot 10^{-2}$; $W = 0,522$ см/г

Адсорбат	$p = 0,1$ мм рт. ст.		$p = 1,0$ мм рт. ст.		$p = 10$ мм рт. ст.	
	опыт	расчет по (1)	опыт	расчет по (1)	опыт	расчет по (1)
Хлорэтил	0,40	0,35	1,10	1,00	2,55	2,40
n-Пентан	1,18	1,10	1,95	1,84	2,76	2,70
Хлороформ	1,30	1,28	2,57	2,51	4,05	4,01
Метанол	0,16	0,16	0,80	1,00	4,82	5,26
n-Гексан	1,73	1,66	2,33	2,30	2,95	2,89
Четыреххлористый углерод	1,77	1,80	2,85	2,81	3,93	3,80
Бензол	1,87	1,89	3,05	3,04	4,20	3,97
Циклогексан	1,70	1,61	2,55	2,52	3,30	3,42
n-Гептан	1,99	2,04	2,46	2,46	2,93	2,82
Толуол	2,52	2,64	3,20	3,36	3,80	3,92

ведены величины равновесной статистической активности, найденные экспериментальным [1] и расчетным путем по (1), свидетельствующие о их согласии. На рис. 1 показана зависимость $\lg(1/a - 1/A)$ от $\lg(p/p_s)$ для адсорбции бензола на активном угле Г-6 со сложной микропористой структурой [2, 3] и на угле СУ [4]. Как видно из рисунка, в достаточно широ-

ком интервале значений p/p_s эта зависимость выражается прямой линией, что следует из уравнения (1), которому можно придать форму

$$\lg(a^{-1} - A^{-1}) = \lg(AB)^{-1} + n \lg \frac{p_s}{p}. \quad (4)$$

На рис. 2 приведены изотермы адсорбции окиси углерода на активном угле из скорлупы кокосовых орехов [5] в области температур выше критической. Константы уравнения (1) были найдены из одной изотермы ($T = 319,4^\circ \text{C}$). Причем вместо p_s/p подставляли $(T/T_{\text{кр}})^2 \cdot p_{\text{кр}}/p$, а вместо v — константу уравнения Ван-дер-Ваальса b .

Прекрасно выполняется уравнение (1) и при адсорбции бензола на силикагеле, цеолите СаХ и различных промышленных активных углях. Простота уравнения (1) и его выполнимость в широком интервале изменения переменных позволяет легко использовать его при решении различных прикладных задач (рекуперация летучих растворителей, очистка газов и т. д.).

Л и т е р а т у р а

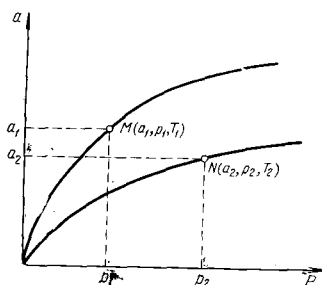
1. М. М. Дубинин, Д. П. Тимофеев. Ж. физ. химии, **21**, 10 (1947).
2. М. М. Дубинин, Е. Ф. Полстянов. Изв. АН СССР, ОХН, **1966**, 610.
3. Т. И. Изотова, М. М. Дубинин. Ж. физ. химии, **39**, 2796 (1965).
4. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина. Ж. прикл. химии, **39**, 113 (1961).
5. F. Homfray. Z. phys. Chem., **74**, 129 (1910).

Ш. М. С а б и р о в (Среднеазиатский научно-исследовательский институт природного газа, Ташкент). Ниже будет дано краткое изложение предлагаемого нами нового метода расчета параметров адсорбционного равновесия на основании минимального экспериментального материала. Этот метод основан на следующих предположениях: 1) адсорбированное вещество в порах адсорбента находится в состоянии жидкости, по свойствам близкой к свойствам нормальной жидкости, 2) действие адсорбционного поля, создаваемого адсорбентом, сводится к тому, что адсорбция, т. е. конденсация адсорбата при заданном давлении, происходит при температуре более высокой, чем та температура, для которой заданное равновесное давление адсорбата соответствовало бы давлению насыщения в отсутствие адсорбционного поля. Другими словами, адсорбат, попадая в адсорбционное поле, ведет себя так, как он вел бы себя без адсорбента, но при более низких температурах. Благодаря этому адсорбат «конденсируется», т. е. адсорбируется в порах адсорбата.

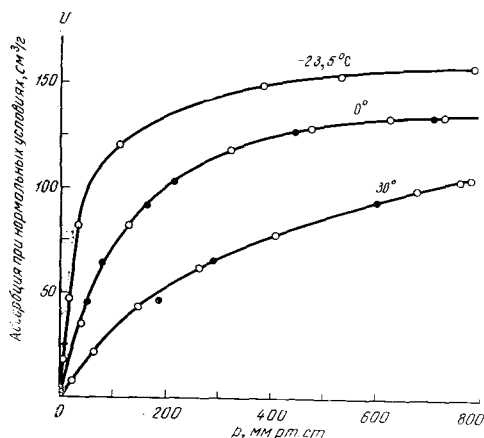
Основываясь на этих предположениях и пользуясь уравнениями, описывающими состояния реальных газов и жидкостей, мы получили [1] уравнение, по которому можно определить изотерму различных веществ в широком интервале температур по одной известной изотерме какого-либо вещества на том же адсорбенте. Это уравнение имеет вид

$$T_{s_2} = T_{s_1} \frac{T_2}{T_1} \left(\sqrt{\frac{a_2}{a_1} \frac{v_1}{v_2}} \right)^x, \quad (1)$$

где T_1 и T_2 — температуры адсорбции известной и искомой изотерм; T_{s_1} и T_{s_2} — температуры, при которых произошла бы конденсация при обоих заданных давлениях в отсутствие адсорбционного поля; a_1 и a_2 — константы Ван-дер-Ваальса обоих адсорбентов; v_1 и v_2 — молярные объемы адсорбатов в жидком состоянии при T_1 и T_2 соответственно; x — некоторый эмпирический коэффициент, характеризующий природу адсорбента

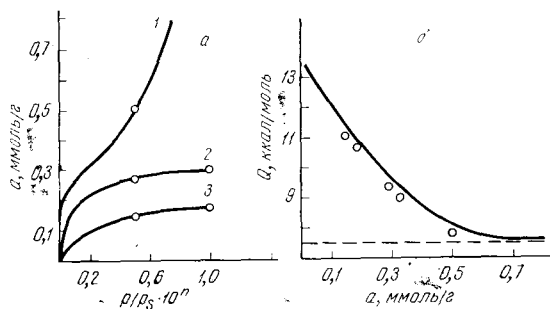


Р и с. 1. Построение изотерм адсорбции



Р и с. 2. Изотермы адсорбции аммиака на угле при различных температурах

Светлые точки — эксперимент; темные точки — расчет



Р и с. 3. Изотерма (а) и дифференциальные теплоты адсорбции (б) *n*-гексана на саже сферон-6

1 — $n = 0$; 2 — $n = 1$; 3 — $n = 2$ Стойные линии — эксперимент, точки — расчет, пунктир — теплота испарения

(при этом $1 \geq x \geq 0$). Этот коэффициент может быть легко определен по любым двум известным изотермам на данном адсорбенте.

Если задана изотерма адсорбции одного вещества на данном адсорбенте при температуре T_1 , то для вычисления изотермы адсорбции другого вещества при другой заданной температуре T_2 поступаем следующим образом (рис. 1). Давление насыщенного при температуре T_{s2} пара будет равно искомому равновесному давлению p_2 на вычисляемой изотерме. Это значение p_2 будет абсциссой точки N на изотерме, для которой ордината $a_2 = a_1 (v_2/v_1)$. Если расчеты ведутся для одного и того же адсорбата при разных температурах, то $a_2 = a_1$, а $T_{s2} = T_{s1} (T_2/T_1)$.

По этому методу мы рассчитали большое число изотерм адсорбции и сравнили результаты расчетов с экспериментальными. Получено при этом вполне удовлетворительное совпадение теории и опыта (рис. 2).

Важным следствием, вытекающим из уравнения (1), является возможность применения уравнения Клазиуса — Клайперона в несколько видоизмененной форме для расчета дифференциальных теплот адсорбции. Результаты расчета по этому уравнению также находятся в удовлетворительном согласии с опытными данными (рис. 3).

Л и т е р а т у р а

1. Ш. М. Сабиров. Докл. АН УзССР, № 11 (1967).

Г. М. Ярышев, П. Е. Суетин (Уральский политехнический институт им. С. М. Кирова, Свердловск). Привлечение представлений теории подобия физико-химических процессов [1] для изучения явления адсорбции позволяет получить ряд обнадеживающих результатов [2]. Будем исходить из статистической функции распределения для замкнутой равновесной системы в виде

$$\rho = A \exp \left[- \frac{S(x, y, z)}{k} \right]. \quad (1)$$

Здесь $S = -\alpha + [(E + V(x, y, z))/T]$ — энтропия, приходящаяся на одну молекулу вещества; E — внутренняя энергия системы; $V(x, y, z)$ — внешнее поле; T — температура. Рассматривая распределение плотности молекул по объему, можно записать выражение

$$n = n_0 \exp \left[- \frac{S(x, y, z)}{k} \right]. \quad (2)$$

Коэффициент n_0 определяется из условия нормировки.

Будем рассматривать адсорбционный эффект как результат действия поверхностного поля адсорбента $V(x, y, z)$ на молекулы газа. Примем за величину адсорбции число молекул в адсорбционном объеме; тогда уравнение адсорбции запишется в виде

$$N_{ад} = n_0 \int \exp \left[- \frac{S(x, y, z)}{k} \right] dv. \quad (3)$$

Условимся, что адсорбент представляет собой плоскость с поверхностью 1 см^2 , поле которого однородно и описывается потенциалом $V(x)$.

Из (3) для адсорбции идеального газа после интегрирования и подстановки термодинамического значения энтропии может быть получено известное уравнение изотермы адсорбции Генри. Для реального газа $S(x)$ можно представить формально в виде суммы

$$S(x) = \left[\frac{S_0}{n(x)} \right] + \left[\frac{V(x)}{T} \right], \quad (4)$$

Здесь член $n(x) > 1$ учитывает изменение энтропии газа в результате молекулярного взаимодействия с изменением координаты x ; S_0 — энтропия газа в объеме. В частном случае при $n(x) = \text{const}$ уравнение (3) может быть преобразовано в уравнение Фрейндлиха.

Точный расчет величины адсорбции реального газа определяется возможностью полного описания изменения энтропии системы адсорбат — адсорбент в адсорбционном слое. Если ограничиться рассмотрением парных взаимодействий, можно найти поправки, вносимые силами притяжения и отталкивания молекул в величину внутренней энергии системы E

[3]. Проинтегрировав (3) с учетом этих поправок, можно получить уравнение для изотермы адсорбции газа в виде

$$N_{\text{ад}} = \frac{cp}{1 + \frac{c}{N_A v_{\text{ад}}} p \left(b - \frac{a}{N_A kT} \right)}. \quad (5)$$

Здесь a и b — константы в уравнении Ван-дер-Ваальса; N_A — число Авогадро; c — коэффициент.

В случае $b - (a/N_A kT) = N_A v_{\text{ад}}$ получаем уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра. При $b > a/N_A kT$ изотерма адсорбции носит выпуклый характер, при $b < a/N_A kT$ — вогнутый. По-видимому, для сильных адсорбентов, характеризующихся большими поверхностными потенциалами, $b > a/N_A kT$, и мы должны наблюдать при средних давлениях преимущественно выпуклые изотермы, а для слабых адсорбентов — вогнутые. В общем случае изотермы адсорбции газов должны представлять собой кривые, имеющие прямолинейные, вогнутые и выпуклые участки.

Если взять отношение $N_{\text{ад}}$ при произвольном S к N_0 при S_0 , принятом за основание, то для подобной группы систем адсорбент — адсорбат зависимость $\ln \frac{N_{\text{ад}}}{N_0} = f\left(\frac{S}{S_0} - 1\right)$ выражается единственной кривой. Зная вид этой кривой, можно по единственной экспериментальной точке найти вид изотермы адсорбции для соответствующей системы адсорбент — адсорбат.

Величина адсорбции может быть связана не только с энтропией газа, но и с энтропией адсорбента. Об этом говорит тот факт, что в ряду адсорбционной активности адсорбентов более активному адсорбенту соответствует меньшее значение энтропии, а в ряду адсорбционной способности газов с ростом энтропии газа увеличивается его адсорбционная способность. Это позволяет надеяться на возможность найти эмпирическую или теоретическую зависимость величины адсорбции от энтропии соответствующей пары адсорбент — адсорбат.

Л и т е р а т у р а

1. А. Г. Усманов. Труды Казанского хим.-технолог. ин-та, 22, 99 (1958).
2. Г. М. Ярышев, Г. И. Терентьев, П. Е. Суетин. Труды Уральского политехнического института, 172, 147 (1969).
3. Л. В. Радужкевич. Курс статистической физики. М., Учпедгиз, 1960.

А. Г. Безус, Г. И. Березин (Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова; Институт физической химии АН СССР, Москва). Примененный нами метод расчета для определения зависимости адсорбции от давления и температуры основан на использовании простых уравнений адсорбционного равновесия, учитывающих не только взаимодействия адсорбат — адсорбент, но и взаимодействия адсорбат — адсорбат. Уравнения (3), (4) и (14) (стр. 369, 372) позволяют описать изотермы адсорбции не только на кристаллических непористых, но и на кристаллических пористых адсорбентах. Эти уравнения содержат несколько констант, однако все они имеют ясный физический смысл, и их расчет, особенно при использовании ЭВМ, не представляет большого труда. Все примененные уравнения при малых степенях заполнения поверхности превращаются в уравнение Генри, что отвечает требованиям молекулярной статистики.

Недостатком уравнений, содержащих константы равновесия адсорбат — адсорбат, т. е. уравнений (3) и (4) нашей статьи (стр. 367) является то,

что для их решения необходимо знать величину емкости монослоя a_m , не всегда поддающуюся точному определению, особенно при адсорбции пористыми кристаллами. Это затруднение, однако, не возникает при применении уравнения (14) с вириальными коэффициентами, которое не содержит величины a_m . С помощью уравнений (3), (4) и (14) можно легко описать изотермы с точкой перегиба в области заполнения монослоя. Такие изотермы не описываются в области малых заполнений уравнениями, основанными на потенциальной теории или теории объемного заполнения. Например, изотерма адсорбции этана цеолитом NaX описывается уравнением Дубинина—Радushкевича только в области $\theta > 0,5$.

Ясный термодинамический смысл констант уравнений (3), (4) и (14) позволяет выразить их в зависимости от температуры и тем самым рассматривать величины адсорбции не только при разных давлениях, но и при различных температурах.

Мы не ставили своей целью изложить историю создания различных форм уравнения изотерм адсорбции. Можно было бы указать на уравнение Вильямса — Генри, содержащее $\exp(a\theta)$, выведенное еще в 1919 г., а также уравнение Бредли (1931 г.) с вириальными коэффициентами. Мы рассмотрели лишь наиболее простые и вместе с тем достаточно общие уравнения, позволяющие описать, во-первых, перегиб изотермы в мономолекулярной области, и, во-вторых, зависимости адсорбции от температуры.

Главной целью работы является развитие термодинамического метода анализа состояния адсорбированного вещества в монослое и полислоях. Для этой цели изотермы адсорбции, рассчитанные по уравнениям, в основе которых имеются различные приближенные представления о состоянии адсорбированного вещества в монослое (образование ассоциатов при локализованной адсорбции, состояние двумерного реального газа, выраженное уравнением Ван-дер-Ваальса или уравнением с вириальными коэффициентами), сопоставляются с опытом. Однако в большинстве случаев такое сопоставление не позволяет однозначно судить о состоянии адсорбата. Вместе с тем первая производная уравнения изотермы адсорбции по температуре при постоянной величине адсорбции дает выражение зависимости изостерической теплоты адсорбции от величины заполнения поверхности, вторая же производная по температуре определяет зависимость теплоемкости адсорбата от величины адсорбции. Сопоставление независимых измерений изотермы адсорбции, теплоты адсорбции и теплоемкости адсорбата с соответствующими теоретическими зависимостями для различных моделей позволяет более строго судить о состоянии адсорбированного вещества.

В настоящее время такой анализ проведен для адсорбции бензола и *n*-гексана на поверхности графитированной сажи. При этом показано, что состояние бензола в монослое близко к состоянию двумерного реального газа при температуре выше двумерной критической, а адсорбция *n*-гексана в монослое сопровождается образованием двумерных комплексов.

На замечание Б. П. Беринга относительно учета зависимости величины емкости монослоя от температуры можно ответить, что эта зависимость может быть также учтена, но, по-видимому, в первом приближении ею можно пренебречь, поскольку зависимость от температуры этой величины гораздо меньше, чем зависимость от T константы равновесия в тех же уравнениях.

В. В. Серпинский (Институт физической химии АН СССР, Москва). В ходе обсуждения нашей статьи были выдвинуты некоторые возражения, требующие разъяснений или контрвозражений.

Д. П. Тимофеев (а также **Ю. А. Эльтеков**) указал, что «энергетическое» определение понятия микропористый адсорбент может привести к противоречию. Пользуясь словами **Д. П. Тимофеева**, при таком определении микропоры при высоких температурах или малых значениях $\psi_{\text{мин}}$ «исчезают». Я думаю, однако, что это соображение является скорее одобрением, чем возражением против статьи. В указанных **Тимофеевым** условиях «исчезают», конечно, не микропоры, а механизм адсорбции, отличающий эти поры от других, а следовательно, в этих условиях нет никакого смысла выделять данный тип пор в особый класс. Ведь каждая классификация интересна не сама по себе, а лишь как средство более глубокого проникновения в суть изучаемых явлений. Много раз указывалось, что любая рациональная классификация пористости должна быть одновременно классификацией сорбционных процессов.

Я не буду останавливаться на многократно рассмотренных в работах **М. М. Дубинина** и авторов статьи аргументах в пользу того, что адсорбция в микропорах протекает не по механизму образования последовательных слоев, а по механизму объемного заполнения. По существу ничего нового в этот вопрос возражения **Д. П. Тимофеева** не внесли. Например, для цеолита NaA утверждение **Тимофеева**, что «размеры молекул подавляющего большинства веществ $> 4 \text{ \AA}$, ..., и, следовательно, все адсорбированные молекулы лежат в монослое», очевидно, не имеет смысла. Адсорбаты с молекулами больше 4 \AA вообще не будут адсорбироваться в полостях этого цеолита.

Л. В. Радужкевич снова вернулся к попыткам статистического обоснования уравнения **Дубинина — Радужкевича**. Это можно только приветствовать, но еще рано давать оценку успешности этой попытки.

Возражения **А. В. Киселева** вызывают у меня большое удивление. В самом деле, **А. В. Киселев** говорит, что нельзя наклон кривой испарения считать просто равным $-(L/R)$, что якобы делаем мы. Но достаточно посмотреть на наше уравнение (7) в статье, чтобы убедиться, что мы утверждаем диаметрально противоположное тому, что нам приписывается. Соображения **А. В. Киселева** о том, что нельзя кривую испарения в общем случае рассматривать как прямую, не относятся к делу, так как линия $\lg p_s = f(T^{-1})$ на рис. 3—5 является эмпирической кривой, а то, что она в этих координатах и в этом масштабе практически неотличима от прямой, только показывает, насколько законна ее аппроксимация прямой линией.

Далее **А. В. Киселев** считает допустимым пользоваться, «следуя **Гольдману и Поляни**», термическим коэффициентом расширения жидкости в качестве приближенной меры термического расширения адсорбата при достаточно больших заполнениях. Но уравнение (10), рис. 3 и наш комментарий к ним содержат прямое указание на то, что мы, во-первых, вообще не пользуемся коэффициентом расширения нормальной жидкости, а, во-вторых, что мы вводим понятие теплового расширения только для насыщенной адсорбционной фазы. Наконец, я хотел бы обратить внимание, что мы рассматриваем как «квазижидкую» фазу только насыщенную адсорбционную фазу, а **Поляни** приписывал свойства нормальной жидкости адсорбату даже при весьма малых заполнениях.

Вопреки **А. В. Киселеву**, я считаю вполне уместным сделанное **А. А. Исирияном** (стр. 416) сопоставление четырех уравнений изотерм адсорбции. Основная идея **Исирияна** заключалась в том, что все эти уравнения внутренне связаны друг с другом и в этом случае при учете взаимодействия адсорбат — адсорбат получаются вогнутые изотермы. Для доказательства ему не была нужна ссылка на работы **Вильямса — Генри**, а то,

что уравнение Дубинина — Серпинского не дает правильного предела при $p/p_s \sim 1$ или что уравнение Воскресенского не описывает перегиба при $\theta \approx 0,5$ не относится к делу.

В связи с исторической справкой об использовании вириальных уравнений для описания адсорбции, приведенной А. В. Киселевым (см. [8] на стр. 419), я должен отметить крайнюю неполноту этой справки. После работ Уилкинса (1938 г.) он упоминает работу Баррера (1967 г.) и свою (1967 г.). Однако еще в 1948—1951 гг. Беринг и Серпинский опубликовали три работы о вириальных уравнениях адсорбции [1—3].

В заключение я хотел бы остановиться на сравнении двух подходов к описанию температурной зависимости адсорбции, сформулированных в статье Аристова и др. (стр. 367) и в нашей статье (стр. 382). Для пояснения я воспользуюсь фразой из выступления Л. Я. Курдюковой. Она сказала, что применение того или иного уравнения изотермы адсорбции (например, вириального) «позволяет рассчитать величины адсорбции для разных температур и давлений в широком интервале из одной изотермы адсорбции и из зависимости теплоты адсорбции от заполнения. Теплота адсорбции в соответствующем интервале температур принимается не зависящей от температуры» (стр. 398).

Возникает вопрос: если известна изотерма адсорбции и независящая от температуры теплота адсорбции как функция заполнения, то зачем вообще нужны те или иные многоконстантные приближенные уравнения изотермы? Ведь все задано в условиях задачи, и для ее решения эти уравнения вообще не нужны.

Другой вариант решения той же проблемы дан Аристовым и др. Отличие от схемы Курдюковой состоит только в том, что вместо зависимости теплоты от заполнения в условиях задачи считается заданной совокупность эмпирических изотерм адсорбции в данном интервале температур. Очевидно, и в этом случае предлагаемая теория полностью лишена предсказательной силы и способна только описать уже известные экспериментальные факты.

Теория, изложенная в нашей статье, наоборот, по минимальному эмпирическому материалу (одной изотерме!) позволяет предсказать параметры адсорбционного равновесия в широком интервале температур, давлений, заполнений.

Л и т е р а т у р а

1. Б. П. Беринг, В. В. Серпинский. Ж. физ. химии, 22, 1058 (1948).
2. Б. П. Беринг, В. В. Серпинский. Проблемы кинетики и катализа, 7, 383 (1949).
3. Б. П. Беринг, В. В. Серпинский. Докл. АН СССР, 79, 273 (1951).

НЕКОТОРЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ КИНЕТИКИ АДсорбЦИИ

ОБ АКТИВИРОВАННОЙ КНУДСЕНОВСКОЙ ДИФФУЗИИ

Д. П. ТИМОФЕЕВ, Н. А. НЕЧАЕВА

Институт физической химии АН СССР, Москва

Одна из важнейших задач кинетики адсорбции — изучение механизма переноса сорбирующихся газов в пористых средах и установление количественных связей постоянной скорости переноса с физико-химическими свойствами вещества и структурой сорбента. Имеющиеся в литературе экспериментальные данные позволяют считать бесспорным тот факт, что скорость переноса сорбирующихся газов в микропорах больше скорости переноса несорбирующихся газов при прочих равных условиях [1—4]. Для объяснения этого явления выдвинут ряд гипотез, которые можно разделить на две группы в соответствии с тем, относятся ли они к области малых, или к области больших заполнений сорбционного объема. В первом случае наиболее распространена гипотеза о поверхностной диффузии, во втором случае — гипотеза о гидродинамическом течении адсорбата по поверхности или в объеме микропор.

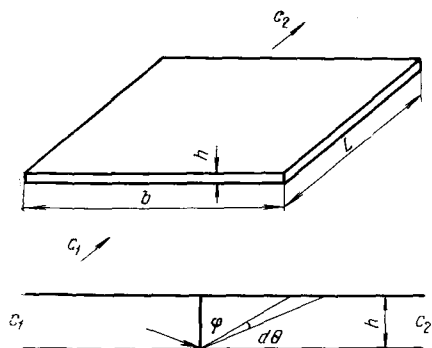
Этим, однако, не исчерпываются возможные дополнительные виды переноса сорбирующихся газов. Одним из авторов отмечалось ранее [5], что в тонких микропорах, в которых поля адсорбционных сил противоположных стенок перекрываются и переход молекулы от одной стенки к другой требует меньшей энергии активации, чем в широких порах, перенос сорбирующихся газов протекает с большей скоростью по сравнению с диффузией несорбирующихся газов. В данной работе этот вопрос обсуждается более подробно на примере диффузии в щелевидной поре.

Рассмотрим процесс переноса вещества при малых заполнениях в щелевидной поре, образованной двумя плоскопараллельными пластинами, отстоящими друг от друга на расстоянии h . Ширина щели $b \gg h$, длина щели $L \gg h$ (рис. 1).

Пусть на концах поры в газовой фазе поддерживается постоянная концентрация c_1 и c_2 , причем $c_2 < c_1$ и длина свободного пути молекул $\lambda \gg h$. Через некоторое время в щели установится стационарный поток, плотность которого равна

$$P = D \frac{c_1 - c_2}{L}, \quad (1)$$

где D — коэффициент диффузии.



Р и с. 1. Схема щелевидной поры

При переносе вещества по механизму кнудсеновской диффузии молекулы перескакивают от одной стенки к другой и после соударений со стенкой диффузно отражаются с вероятностью направления полета, определяемой законом косинуса *. В зависимости от соотношения энергии падающей молекулы и энергии притяжения поверхностью молекула или сразу покидает поверхность (несорбирующийся газ) или остается в течение некоторого времени τ адсорбированной (сорбирующийся газ). Если пренебречь возможным изменением траектории и скорости полета молекул сорбирующегося газа под действием адсорбционных сил, то в обоих случаях характер движения молекул одинаковый, и основное различие заключается лишь в задержке молекул сорбирующегося газа на поверхности в течение времени τ в каждом акте единичного перескока.

При диффузном рассеянии число молекул, летящих под углом φ к нормали в объемном угле $d\theta$ (см. рис. 1), равно

$$\frac{N}{\pi} \cos \varphi d\theta, \quad (2)$$

где N — общее число молекул, отраженных от единицы поверхности.

Путь каждой молекулы до встречи с противоположной стенкой

$$l = \frac{h}{\cos \varphi} \quad (3)$$

и общее расстояние, проходимое всеми молекулами N в объеме телесного угла 2π ,

$$l' = \int_0^{2\pi} \frac{Nl}{\pi} \cos \varphi d\theta. \quad (4)$$

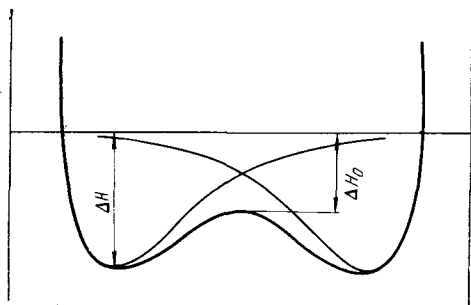
Отсюда средний путь при переходе от одной стенки к другой

$$\frac{l'}{N} = 2h. \quad (5)$$

При тепловой скорости движения молекул u время перескока

$$\tau' = \frac{2h}{u}. \quad (6)$$

* В опытах по рассеянию молекулярных пучков на чистых поверхностях в ряде случаев наблюдалась повышенная доля зеркально отраженных молекул [6, 7]. Мы рассматриваем системы, в которых время контакта с поверхностью достаточно, чтобы выполнялся закон косинуса.



Р и с. 2. Величины ΔH и ΔH_0 в щелевидной поре

Время перехода молекулы сорбирующегося газа, включая задержку на поверхности, равно $\tau' + \tau$ и «средняя» скорость движения

$$u' = \frac{2h}{\tau' + \tau}. \quad (7)$$

По Кнудсену [8], коэффициент диффузии несорбирующегося газа в щели

$$D_k = kuh, \quad (8)$$

где k — постоянная, зависящая от соотношения h , b и L .

Так как характер движения молекул сорбирующегося и несорбирующегося газов, по принятому выше условию, одинаков, то по аналогии с уравнением (8) для сорбирующегося газа можно написать, что

$$D'_k = ku'h. \quad (9)$$

Поделив уравнение (9) на (8), имеем

$$D'_k = D_k \frac{u'}{u} \quad (10)$$

или после замены u и u' , согласно (6) и (7),

$$D'_k = D_k \frac{\tau'}{\tau' + \tau}. \quad (11)$$

В большинстве случаев $\tau' \ll \tau$ и в удовлетворительном приближении

$$D'_k = D_k \frac{\tau'}{\tau}. \quad (12)$$

Время задержки молекулы на поверхности, по Френкелю [9], выражается уравнением

$$\tau = \tau_0 e^{U/RT}, \quad (13)$$

где τ_0 — время одного колебания атома в решетке сорбента; U — величина потенциального барьера при переходе молекулы из одного положения в другое; R — газовая постоянная; T — температура.

Чтобы молекула могла покинуть поверхность в широкой щели, она должна приобрести энергию, равную теплоте адсорбции ΔH (в расчете на 1 моль), т. е. $U = \Delta H$.

В узкой щели U меньше ΔH на некоторую величину ΔH_0 , отвечающую

энергии взаимодействия молекулы с сорбентом на расстоянии $1/2 h$ от поверхности (рис. 2).

Таким образом, в широкой щели время задержки молекулы на поверхности

$$\tau = \tau_0 e^{(\Delta H)/RT} \quad (14)$$

и в узкой щели

$$\tau_1 = \tau_0 e^{\Delta H - \Delta H_0 / RT}. \quad (15)$$

Время τ_1 есть время задержки молекул на поверхности при диффузии внутри поры.

Скорость установившегося потока сорбирующегося газа может быть выражена уравнением

$$P = D'_k \frac{a_1 - a_2}{L}, \quad (16)$$

где a_1 и a_2 — величины адсорбции, отвечающие концентрации в газовой фазе соответственно c_1 и c_2 .

Полагая поверхность сорбента энергетически однородной, будем считать, что в области малых заполнений выполняется линейное уравнение изотермы адсорбции

$$a = k'c, \quad (17)$$

где k' — коэффициент Генри.

Так как

$$k' = \frac{n_s S_0}{n_\Gamma}, \quad (18)$$

где n_s — число молекул, адсорбированных на 1 см^2 поверхности; S_0 — удельная поверхность ($\text{см}^2/\text{см}^3$); n_Γ — число молекул в одном см^3 газовой фазы;

$$n_s = \frac{n_\Gamma \tau u}{4}; \quad (19)$$

в щели с $b \gg h$ величина

$$S_0 = \frac{2}{h}, \quad (20)$$

то после замены n_s и S_0 в соотношении (18) получим

$$k' = \frac{u\tau}{2h} \quad (21)$$

или

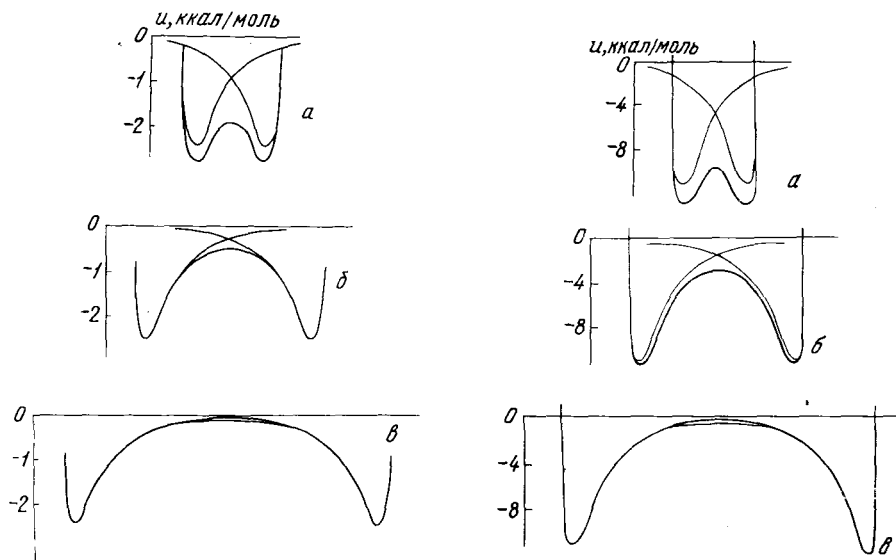
$$k'' = \frac{u\tau_0}{2h} e^{\Delta H/RT}. \quad (22)$$

Коэффициент кнудсеновской диффузии сорбирующегося газа в широкой щели, согласно (6), (12) и (14), выражается уравнением

$$D'_k = D_k \frac{2h}{u\tau_0} e^{-\Delta H/RT} \quad (23)$$

и произведение

$$D'_k k'' = D_k, \quad (24)$$



Р и с. 3. Кривые потенциальной энергии для аргона

Расстояние между плоскостями z (от центра атомов углерода): а — 10 Å; б — 14 Å; в — 20 Å

Р и с. 4. Кривые потенциальной энергии n -гексана

Величина z : а — 10 Å; б — 14 Å; в — 20 Å

т. е. скорости потока сорбирующегося и несорбирующегося газов одинаковы.

В узкой поре

$$D'_k = D_k \frac{2h}{u\tau_0} e^{-(\Delta H - \Delta H_0)/RT} \quad (25)$$

и

$$D'_k k' = D_k e^{\Delta H_0/RT}. \quad (26)$$

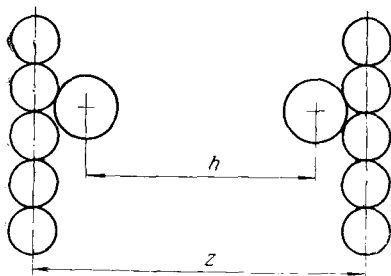
Так как $\Delta H_0 > 0$, то скорость потока сорбирующегося газа в $e^{\Delta H_0/RT}$ раз больше скорости потока несорбирующегося газа.

Уравнение вида (26) может быть получено для поры любой геометрической формы.

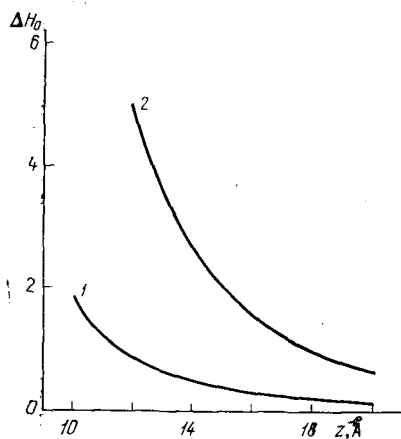
Величина ΔH_0 зависит от размеров щели, природы поверхности сорбента и физико-химических свойств адсорбата. На рис. 3 и 4 приведены кривые потенциальной энергии атома аргона и молекулы n -гексана в щели между двумя базисными гранями графита, вычерченные по данным А. В. Киселева и сотр. [10], дополненным Н. А. Нечаевой вычислениями по тем же расчетным формулам, что и в работе [10], для расстояний, больших 5 Å.

Энергию адсорбции рассчитывали путем суммирования энергий взаимодействия с атомами углерода, входящими в решетку в радиусе 10 Å от центра молекулы адсорбата и интегрирования по объему с остальными атомами углерода. Энергия отталкивания учтена членом с экспоненциальной зависимостью от расстояния; константа дисперсионного взаимодействия вычислена через поляризуемости и магнитные восприимчивости.

Энергия адсорбции зависит от положения адсорбируемой молекулы над решеткой графита, однако с удалением от поверхности различие в энергии взаимодействия для разных положений молекулы адсорбата уменьшается и на расстояниях 4–5 Å практически исчезает.



Р и с. 5. Соотношение между длиной прыжка h и расстоянием между поверхностями z



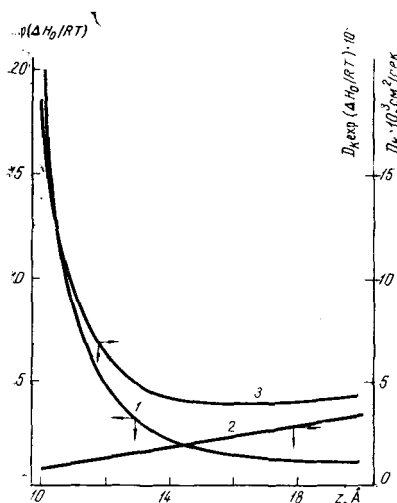
Р и с. 6. Зависимость ΔH_0 (в ккал/моль) от z

1 — аргон; 2 — н-гексан

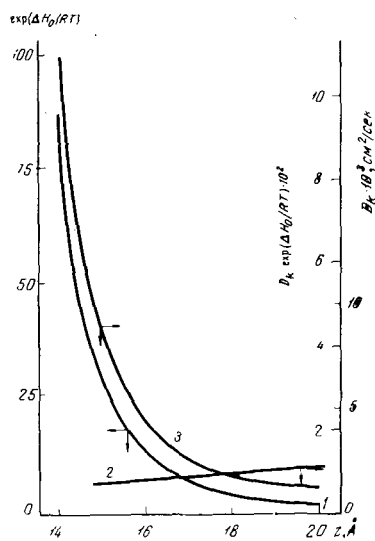
До сих пор мы отождествляли высоту щели h с длиной прыжка молекулы по нормали к поверхности, что не является верным для пор молекулярных размеров. Оставляя для длины прыжка символ h , обозначим расстояние между поверхностями через z , как показано на рис. 5. Очевидно, длина прыжка

$$h = z - 2z_0, \quad (27)$$

где z_0 — среднее равновесное расстояние центра молекулы от плоскости, проходящей через центры атомов углерода, лежащих в поверхностном слое базисной грани.



Р и с. 7. Зависимость $\exp(\Delta H_0/RT)$ (1), D_k (2) и $D_k \exp(\Delta H_0/RT)$ (3) от z для аргона



Р и с. 8. Зависимость $\exp(\Delta H_0/RT)$ (1), D_k (2) и $D_k \exp(\Delta H_0/RT)$ (3) от z для н-гексана

Для щели с $b \gg z$ и $L \approx 10z$ постоянная $k \approx 2/3$ и коэффициент кнудсеновской диффузии несорбирующегося газа равен

$$D_k = \frac{2}{3} uh. \quad (28)$$

или с учетом (27)

$$D_k = \frac{2}{3} u(z - 2z_0). \quad (29)$$

Мы не вносим других поправок в связи с уточнением понятия «высота щели», так как качественно выводы не меняются.

На рис. 6—8 показана зависимость ΔH_0 , $e^{\Delta H_0/RT}$, D_k и произведения $De^{\Delta H_0/RT}$ от z при 20° С. Из рисунков видно, что ΔH_0 и $e^{\Delta H_0/RT}$ быстро возрастают с уменьшением z , коэффициент диффузии D_k линейно убывает. Кривая зависимости $D_k e^{\Delta H_0/RT}$ от z для аргона проходит через минимум в районе $z = 15 \text{ \AA}$, для n -гексана непрерывно убывает до $z = 20 \text{ \AA}$.

Сопоставление данных для аргона и n -гексана показывает, что эффект повышения скорости течения в микропорах в большей степени выражен для газов, адсорбирующихся лучше.

Л и т е р а т у р а

1. R. M. Barrer, E. Strachan. Proc. Roy. Soc., A231, 52 (1955).
2. P. C. Carman, P. R. Malherbe. Proc. Roy. Soc., A203, 55 (1950).
3. P. C. Carman, F. A. Raal. Proc. Roy. Soc., A209, 38 (1951).
4. E. A. Flood, R. H. Tomlinson A. E. Leger. Canad. J. Chem., 30, 389 (1952).
5. Д. П. Тимофеев. Кинетика адсорбции. М., Изд-во АН СССР, 1962.
6. F. C. Hurlbut. J. Appl. Phys., 28, 844 (1957).
7. W. Jawtusch. Proceedings of the 3 International Symposium of Rarefied Gas Dynamics, vol. 1. N. Y.—London, 1963, p. 414.
8. M. Knudsen. Ann. Physik, 28, 75 (1909); 35, 389 (1911).
9. Я. И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. М., Изд-во АН СССР, 1945.
10. Н. Н. Азгуль, А. В. Киселев, И. А. Лыгина, Д. П. Пошкус. Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 1196.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИЗУЧЕНИЯ РАВНОВЕСИЯ И КИНЕТИКИ АДсорбЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ПОМОЩИ МЕТОДОВ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

О. ГРУБНЕР, М. РАЛЕК, А. ЗИКАНОВА

*Институт физической химии
Чехословацкой академии наук, Прага*

В последнее время уделялось большое внимание выяснению возможности использования методов газовой хроматографии для определения некоторых основных физико-химических постоянных, определяющих взаимодействие адсорбента с адсорбатом. Дело касается главным образом измерения адсорбционных равновесий, изотерм адсорбции, кинетики адсорбции и скорости транспорта адсорбата к адсорбенту. Разработка теории, которая учитывала бы все факторы, действующие при протекании адсорбата через адсорбционный слой, имела бы решающее значение для расчета адсорберов, для изучения кинетики каталитических реакций и т. п. При изучении динамики адсорбции целесообразно применять теорию газовой хроматографии, так как этот динамический (разделяющий) процесс наиболее хорошо разработан теоретически. Кроме того, газово-хроматографическая техника эксперимента является в отношении аппаратного оформления относительно простой и сравнительно быстро дает результаты.

Существующие теории газовой хроматографии удовлетворительно решают только так называемую линейную равновесную хроматографию [1—5] (линейная изотерма, наличие адсорбционного равновесия в любой момент времени) и некоторые наиболее простые типы линейной неравновесной хроматографии [6—12], когда имеет место медленное установление равновесия (ограниченная скорость перехода или адсорбции, медленная диффузия внутрь зерна адсорбента).

Одним из главных затруднений, которое ограничивает разработку хроматографической теории для условий, близких к реальным, является математическая разработка проблемы, т. е. нахождение решения системы соответствующих дифференциальных уравнений в частных производных, описывающих процесс с достаточной точностью. В течение нескольких последних лет удалось решить эту сложную математическую проблему, и вследствие этого стала возможной разработка теорий разделяющих процессов, которые более точно описывают реальный процесс.

ТЕОРИЯ ЛИНЕЙНОЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В использованной теории [13, 14] рассматривается линейная хроматография, которая описывает одновременно продольную диффузию в токе несжимаемой среды и внутреннюю радиальную диффузию в пористых зернах адсорбента, учитывая ограниченную скорость перехода адсорбата через поверхность раздела, которая может включать как диффузию в тонком неподвижном слое газа-носителя на поверхности адсорбента, так и медленную скорость адсорбции на его внутренней поверхности.

Модель разделяющего процесса и явления переноса, описываемые теорией

В теории рассматривается модель разделяющего процесса, протекающего в колонке длиной L поперечного сечения E , которая гомогенно заполнена шарообразными зёрнами адсорбента со средним радиусом R , причем радиус зёрен мал по сравнению с радиусом колонки. Внутренняя пористость адсорбента равна ε_i ; внешняя пористость адсорбционного слоя составляет ε_e , а свободный объем колонки, не заполненный зёрнами, равен $\varepsilon_e E$. Газ-носитель проходит через свободное пространство с объемной скоростью w , так что линейная скорость $u = w/\varepsilon_e E$. Молекулы адсорбата уносятся газом-носителем в направлении его тока с определенной линейной скоростью u ; одновременно протекают следующие транспортные явления: 1) продольная диффузия адсорбата в среде носителя; 2) вихревая диффузия; 3) перенос молекул адсорбата через неподвижный слой на внешней поверхности зёрен адсорбента; 4) радиальная диффузия адсорбата внутрь пор адсорбента; 5) перенос продиффундировавших молекул адсорбата через неподвижный слой к стенкам пор; 6) адсорбция молекул на стенках пор.

Во время десорбции явления переноса 3) — 6) протекают в обратном порядке. Концентрация адсорбата у внешней поверхности зерна адсорбента c_e считается постоянной. Адсорбция на внешней поверхности зёрен адсорбента считается пренебрежимо малой. Концентрация адсорбата внутри объема пор c_i не должна быть тождественной при равновесии с концентрацией адсорбата в свободном пространстве между зёрнами (например, во время капиллярной конденсации). Если концентрация адсорбата внутри объема пор отличается от концентрации в свободном пространстве, т. е. если происходит обогащение объема пор адсорбатом, то постоянная равновесия обогащения K_c определяется уравнением

$$K_c = \frac{m}{\varepsilon_i c_e} = \frac{c_i}{c_e},$$

где m — количество адсорбата, приходящееся на единицу объема внутренних пор. В том случае, когда концентрация адсорбата в свободном объеме между зёрнами равна концентрации адсорбата во внутреннем объеме пор, $K_c = 1$.

Равновесная постоянная адсорбции K_n определена отношением $K_n = n/m$, где n — количество адсорбата, адсорбированного на внутренней поверхности, приходящееся на единицу объема внутренних пор.

Предполагается, что при переносе молекул адсорбата через неподвижный слой на внешней поверхности зёрен адсорбента перенесенное количество за единицу времени Q_c является линейной функцией разности действительной и равновесной концентрации адсорбата во внутреннем объеме пор. Таким образом, имеет силу уравнение

$$Q_c = -H_c(K_c c_e - c_i/r)_{r=R}, \quad (1)$$

где H_c — постоянная скорости этого переноса.

Уравнение массового баланса, включающее этот перенос Q_c , имеет следующий вид:

$$\frac{\partial c_e}{\partial t} + u \frac{\partial c_e}{\partial z} - D_p \frac{\partial^2 c_e}{\partial z^2} = Q_c, \quad (2)$$

где D_p — эффективный коэффициент продольной диффузии в газовой фазе, учитывающий как коэффициент диффузии D_g в газовой фазе, так и вклад, вносимый вихревой диффузией. Предполагается, что зависимость величины D_p от линейной скорости u можно описать при помощи степен-

ного ряда

$$D_p = D_g + Au + Bu^2 + \dots,$$

где D_g , A , B — постоянные. Расчеты показывают, что достаточно учитывать только два члена ряда, т. е. принять $D_p = D_g + Au$.

Для переноса молекул адсорбата из внутреннего объема пор через слой на стенках пор имеет силу линейная зависимость

$$Q_n = -H_n(K_n c_i - n), \quad (3)$$

H_n — постоянная скорости этого транспорта; Q_n — перенесенное за единицу времени количество.

Адсорбат диффундирует в поры адсорбента, и в случае сферической симметрии из законов диффузии следует, что

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} - D_r \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_i}{\partial r} \right) = Q_n, \quad (4)$$

где D_r — эффективный коэффициент диффузии. Значение $r = 0$ соответствует центру зерна, а $r = R$ соответствует поверхности зерна.

Приведенная модель и уравнения учитывают как свойства пористого адсорбента, так и большинство возможных процессов переноса. Все учитываемые процессы переноса не должны проявляться одновременно или с одинаковой интенсивностью, поэтому в некоторых случаях можно использовать дальнейшие упрощения.

Наоборот, рассматриваемая модель пренебрегает адсорбцией на внешней поверхности зерна адсорбента, градиентом давления в слое адсорбента, а также током газа через зерна адсорбента, вызванным этим градиентом. Предполагается далее, что процесс изотермичен, что коэффициенты диффузии не зависят от концентрации и что все транспортные процессы линейны.

Решение системы уравнений, описывающих модель

Систему дифференциальных уравнений в частных производных переводим при помощи преобразования Лапласа в систему обычных дифференциальных уравнений в координатах Лапласа; в этих координатах мы ищем решение. Подобный весьма обычный прием вызывает, однако, затруднения при обратном переходе к нормальным координатам. Решением этой системы уравнений может быть ряд полиномов Эрмита. При этом можно установить соотношение между статистическими моментами, коэффициентами полиномов Эрмита и решением уравнений в координатах Лапласа. В данном случае решение в координатах Лапласа было использовано для расчета статистических моментов, которые после подстановки в так называемые ряды Грамма-Чарлиера являются решением исходной системы дифференциальных уравнений в частных производных [15—17].

Статистические моменты — характеристики хроматографической кривой [18—20]

Хроматографическая кривая — это кривая плотности вероятности, которая описывает распределение числа частиц (концентрации адсорбата в определенном объеме) по данным свойствам, т. е. по времени прохождения через колонку.

Первый нормальный статистический момент

Первый нормальный статистический момент μ_1 хроматографической кривой определен отрезком, соответствующим абсциссе центра тяжести площади под кривой. В случае рассматриваемой модели для μ_1 можно вывести уравнение

$$\mu_1 = \left(\frac{L}{u} + \frac{2D_p}{u^2} \right) [1 + \varphi K_c (1 + K_n)]. \quad (5)$$

Из уравнения (5) видно, что μ_1 зависит от линейной скорости u , от длины колонки L , от эффективного коэффициента продольной диффузии D_p , от величины констант равновесия K_c и K_n и от функции пористости φ , определенной соотношением $\varphi = \varepsilon_i/\varepsilon_e$.

Из выражения

$$\frac{D_p}{u^2} = \frac{D_g}{u^2} + \frac{A}{u}$$

следует, что увеличением проточной скорости можно ограничить влияние продольной диффузии в газовой фазе. Когда значения L и одновременно u достаточно велики, то можно пренебречь членами D_g/u^2 и A/u по сравнению с членом L/u . В таком случае положение центра тяжести площади под кривой зависит только от значений констант равновесия K_c и K_n , от пористости адсорбента и длины колонки; для μ_1 получаем следующее уравнение:

$$\mu_1 = \frac{L}{u} [1 + K_c (1 + K_n)]. \quad (6)$$

Центр тяжести площади под кривой имеет, таким образом, определенный физический смысл. В общем случае центр тяжести отличается от величины, которая в статистике называется модусом и характеризует, например, точку перегиба интегральной кривой распределения (фронтальная кривая) или максимум дифференциальной кривой распределения (кривая проявительной хроматографии), причем модусу нельзя дать простую физическую интерпретацию. Положение центра тяжести не зависит от кинетических постоянных в области, где D_p пренебрежимо мало, и поэтому не зависит также от скорости, с которой устанавливается в колонке равновесие.

Когда в газ-носитель вводят неадсорбирующуюся пробу (т. е. когда $K_n = 0$ и $K_c = 1$), то время прохождения центра тяжести пробы через колонку дается в этом случае формулой

$$\mu_1 = \frac{L}{u} (1 + \varphi) = \frac{L}{u} \frac{\varepsilon}{\varepsilon_e}, \quad (7)$$

из которой следует, что неадсорбирующийся газ проходит через колонку, наполненную пористым материалом, медленнее, чем газ-носитель. Относительная скорость неадсорбирующегося газа по сравнению со скоростью газа-носителя определяется значением отношения $\varepsilon/\varepsilon_e$, где $\varepsilon = \varepsilon_i + \varepsilon_e$. Это имеет значение потому, что обычно измерение скорости газа в колонках проводится при помощи гелия и т. п.

Второй центральный статистический момент

Второй центральный статистический момент отражает рассеяние кривой распределения. Корень квадратный из рассеяния равен стандартной девиации, которая определяет среднее отклонение отдельных точек кривой от арифметического среднего. Для второго центрального статистиче-

ского момента μ_2 из теории следует уравнение

$$\mu_2 = \left(\frac{2D_p L}{u^3} + \frac{8D_p^2}{u^4} \right) [1 + \varphi K_c (1 + K_n)]^2 + \\ + \left(\frac{2L}{u} + \frac{4D_p}{u^2} \right) \varphi K_c \left[\frac{R^2 (1 + K_n)^2}{15 D_r} + \frac{\varphi (1 + K_n)^2}{H_c} + \frac{K_n}{H_n} \right]. \quad (8)$$

Второй момент является функцией всех постоянных, характеризующих слой адсорбента в колонке (L , R , ε_i , ε_e), природы газа-носителя и его линейной скорости u , а также функцией равновесных и кинетических констант K_c и H_c . Уравнение (8) можно в первом приближении анализировать с использованием следующих упрощений:

1. Среди членов уравнения (8), находящихся в круглых скобках, имеются члены, содержащие высшие степени отношения D_p/u ; этими членами можно пренебречь.

2. Проявляется только одна из постоянных равновесия, т. е. имеет место либо объемное обогащение в порах ($K_c > 1$, $K_n = 0$), либо поверхностная адсорбция ($K_n > 1$, $K_c = 1$).

3. Разделяющий процесс протекает либо в диффузионной области ($H_c, n \rightarrow \infty$, $D_r = D_p$), либо в кинетической области ($H_c, n \rightarrow H_c, n$, $D_r \rightarrow \infty$).

Введем безразмерный параметр μ_2/μ_1^2 , который описывает относительное рассеяние, т. е. рассеяние, приходящееся на единицу времени из того общего времени, которое адсорбат находится в колонке. Для поверхностной адсорбции и для диффузионной области можно вывести уравнение

$$\frac{\mu_2}{\mu_1^2} = \frac{1}{L} \left[\frac{2D_p}{u} + \frac{1}{15} \frac{\varphi (1 + K_n)^2}{[1 + \varphi (1 + K_n)]^2} \frac{R^2}{D_r} u \right]. \quad (9)$$

Для объемного обогащения и для диффузионной области получается уравнение

$$\frac{\mu_2}{\mu_1^2} = \frac{1}{L} \left[\frac{2D_p}{u} + \frac{2}{15} \frac{\varphi K_c}{(1 + \varphi K_c)^2} \frac{R^2}{D_r} u \right], \quad (10)$$

для кинетической области

$$\frac{\mu_2}{\mu_1^2} = \frac{1}{L} \left[\frac{2D_p}{u} + \frac{2}{H_c} \frac{\varphi^2 K_c}{(1 + \varphi K_c)^2} u \right]. \quad (11)$$

Уравнения (9) и (10) можно далее упростить, предположив, что $K_n \gg 1$ или $K_c \gg 1$. Подстановкой $D_p = D_g + Au$ для поверхностной адсорбции в диффузионной области получим уравнение

$$H = \frac{\mu_2}{\mu_1^2} L = 2A + \frac{2D_g}{u} + \frac{2}{15} \frac{\varphi (1 + K_n)^2}{[1 + \varphi (1 + K_n)]^2} \frac{R^2}{D_r} u = 2A + \\ + \frac{2D_g}{u} + \frac{2}{15} \frac{R^2}{\varphi D_r} u. \quad (12)$$

Соответственно для объемного обогащения в диффузионной области

$$H = \frac{\mu_2}{\mu_1^2} L = 2A + \frac{2D_g}{u} + \frac{2}{15} \frac{\varphi K_c}{(1 + \varphi K_c)^2} \frac{R^2}{D_r} u = 2A + \\ + \frac{2D_g}{u} + \frac{2}{15} \frac{R^2}{D_r \varphi K_c} u. \quad (13)$$

■ Вычисляемая по этим уравнениям величина квадрата стандартной девиации, умноженной на длину колонны, является некоторым аналогом высоты теоретической тарелки по Димтеру [21]. Сравнение уравнений (12) и (13) показывает, что только одно из них содержит постоянную равновесия. Поэтому значение H в том случае, когда $K \gg 1$, не зависит от постоянной адсорбции.

Пока были рассмотрены только предельные случаи, когда имеет место либо объемное обогащение, либо поверхностная адсорбция. Если протекают одновременно оба процесса, то третий член правой стороны уравнения (9) имеет вид

$$^{2/15} \frac{R^2}{D_r} \frac{\Phi K_c (1 + K_n)^2}{[1 + \Phi K_c (1 + K_n)]^2} u.$$

■ Можно показать, что для области, в которой $\Phi K_c (1 + K_n) \gg 1$, этот член приближается к его значению в уравнении (12). Поэтому при помощи уравнения (12) возможно вычислять значения эффективного коэффициента радиальной внутренней диффузии D_r , если известен тангенс угла наклона линии, выражающей зависимость H от u в области более высоких скоростей газа, когда имеет силу уравнение

$$u > \left\{ \frac{[1 + \Phi K_c (1 + K_n)]^2 15 D_r D_r}{\Phi K_c (1 + K_n)^2 R^2} \right\}^{1/2}. \quad (14)$$

Значение D_r , вычисленное по этому способу, в области концентраций, при которых поверхностная диффузия вносит пренебрежимо малый вклад в общий перенос, соответствует действительному значению коэффициента внутренней диффузии.

Третий центральный статистический момент— удельная асимметрия

Третий центральный статистический момент является мерой асимметрии кривой распределения. Положительное значение третьего момента обозначает, что передняя половина (до максимума) хроматографической кривой более крута, чем задняя, и наоборот. Для симметричной кривой третий момент равен нулю.

Теория приводит к сложному соотношению для третьего момента [14]. Так же, как и второй момент, третий статистический момент есть функция всех постоянных, характеризующих колонку, газ-носитель, кинетику и равновесие адсорбции. Соответствующее уравнение содержит только положительные члены, так что положительные девиации преобладают над отрицательными. Так как третий момент никогда в рассматриваемой модели не равен нулю, то хроматографическая кривая должна быть всегда асимметричной.

Сложное уравнение для третьего момента можно упростить. Если разделить упрощенное уравнение для третьего момента на третью степень первого момента, то величина μ_3/μ_1^3 определяет удельную асимметрию, т. е. асимметрию, образовавшуюся за единицу времени.

Для диффузной области (большое $H_{c,n}$) и для поверхностной адсорбции ($K_n > 1$, $K_c = 1$) можно вывести уравнение

$$\frac{\mu_3}{\mu_1^3} = \frac{1}{L^2} \left[\frac{12 D_g^2}{u^2} + \frac{24 A D_g}{u} + 12 A^2 + \frac{4 D_g R^2}{5 \Phi D_r} + \frac{4 A R^2}{5 \Phi D_r} u + {}^{4/105} \frac{R^4}{\Phi D_r^2} u^2 \right]. \quad (15)$$

Из этого уравнения видно, что для данной колонки длиной L асимметрия увеличивается с возрастающим радиусом зерен адсорбента, с

возрастающим значением D_g и A и с понижающимся значением D_r . Далее из уравнения следует, что величина удельной асимметрии обратно пропорциональна квадрату длины колонки L , и поэтому удельную асимметрию можно уменьшить увеличением длины колонки. Величина третьего и четвертого статистических моментов определяет условия, при которых хроматографическую кривую можно заменить некоторой известной кривой распределения (например, Гаусса) с требуемой точностью.

**Четвертый центральный статистический момент —
удельная заостренность**

Четвертый статистический момент показывает, что кривая распределения выше или ниже соответствующей кривой распределения Гаусса. Уравнение для четвертого момента сложно [14]. Его можно упростить, получив следующее уравнение для отношения μ_4/μ_1^4 удельной заостренности:

$$\frac{\mu_4}{\mu_1^4} = \frac{1}{L^3} \left[\frac{12D_g^2 L}{u^2} + 12A^2 L + \frac{24AD_g L}{u} + \frac{8D_g R^2 L}{5D_r \varphi^3} + \frac{8AR^2 L}{5D_r \varphi^3} u + \right. \\ \left. + \frac{32AR^4 u^2}{105D_r^2 \varphi^2} + \frac{32D_g R^5 u}{105D_r^2 \varphi^2} + \frac{4R^4 L u^2}{75D_r^2 \varphi^2} + \frac{6R^6 u^3}{505D_r^3 \varphi^3} \right]. \quad (16)$$

Из этого уравнения следует, что существует более сложная зависимость удельной заостренности от длины колонки L , чем удельная асимметрия.

Описание хроматографических кривых

Расчет статистических моментов дает возможность описать хроматографические кривые (проявительные и фронтальные) при помощи функций вероятностного распределения. Руководствоваться при подборе соответствующей функции можно прежде всего степенью асимметрии хроматографической кривой, которая связана со значением третьего статистического центрального момента кривой. Величина третьего момента становится отличной от нуля, как только проявляется действие хоть одного из кинетических факторов. Известно, что с уменьшением скорости газа-носителя понижается влияние скорости радиального транспорта частиц сорбата (из потока к месту адсорбции) на асимметрию хроматографической кривой, причем в области малых скоростей газа асимметрия кривой возрастает с дальнейшим падением скорости протекания газа, вследствие влияния аксиальной диффузии (по Фику) в газообразной части пространства между зернами. В реальной адсорбционной колонке, когда коэффициент продольной диффузии учитывает члены, зависящие от скорости газа (влияние величины зерна и стенок), третий центральный момент всегда отличается от нуля. В таком случае описание хроматографических кривых при помощи функции Гаусса является очень грубым приближением, и поэтому необходимо использовать асимметричные формы вероятностного распределения, как, например, распределение Грамма — Чарлиера для проявительной кривой в следующем виде [22]:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma} \left[\varphi_0(t) - \frac{S_k}{6} \varphi_3(t) + \frac{E_x}{24} \varphi_4(t) \right], \quad (17)$$

где

$$S_k = \frac{\mu_3}{\sigma^3}, \quad E_x = \frac{\mu_4}{\sigma^4} - 3.$$

Для фронтальной кривой в его интегрированной форме имеем

$$F(t) = \Phi(t) - \frac{S_{\kappa}}{6} \varphi_2(t) + \frac{E_x}{24} \varphi_3(t). \quad (18)$$

Этот ряд сходится достаточно быстро, и для описания кривой достаточно учитывать только несколько первых членов.

Значение такого описания состоит прежде всего в том, что отдельные статистические моменты, проявляющиеся в приведенных вероятностных рядах, имеют точный физический смысл, и поэтому их значение можно рассчитать на основе знания констант переноса и адсорбции, полученных другими независимыми методами измерения.

Первый член ряда Грамма — Чарлиера, который при определенных условиях может описывать кривую распределения, представляет собой гауссово распределение. Последующие члены являются уточнением первого. При определенных условиях опыта может иметь место случай, когда эти члены будут очень малы и кривые можно будет характеризовать при помощи гауссова распределения. В других случаях последующие члены ряда будут больше, и поэтому для анализа кривых необходимо учитывать несколько членов ряда Грамма — Чарлиера.

Оба способа анализа кривых характеризуются большой трудоемкостью расчетов. Так как они в значительной мере определяют положение равновесной точки кривой распределения (что имеет большое значение главным образом для расчета адсорберов), то, очевидно, желательно иметь определенный критерий, при помощи которого можно было бы сравнительно быстро выбирать способ анализа хроматографических кривых, применимый в конкретном случае.

Из анализа отдельных членов ряда Грамма — Чарлиера следует, что особое значение имеет член μ_3/σ^3 , величина которого определяет симметрию [или] асимметрию всего ряда. Величина этого члена определяет, конечно, и метод расчета, который необходимо применить для данной кривой. Нетрудно показать, что при определенных условиях (u , R) с достаточной точностью справедливо следующее соотношение:

$$\frac{\mu_3}{\sigma^3} = \left(\frac{uD_r}{L} \right)^{1/2} \left(\frac{2}{Ru} + \frac{0,8R}{D_r} \right).$$

Отсюда видно, что симметрия кривой, так же как и способ ее описания, определяется значениями следующих экспериментальных величин: L , u , D_r , R . Асимметрия увеличивается с возрастанием величин $1/D_r$, $1/u$, $1/L$, R .

ВОЗМОЖНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕОРИИ СТАТИСТИЧЕСКИХ МОМЕНТОВ В ДИНАМИКЕ АДСОРБЦИИ

Если опыты проводятся при условиях, в достаточной степени соответствующих предположениям, для которых была выведена теория статистических моментов, то при анализе экспериментальных результатов на основании выведенных теоретических соотношений можно получить ценные сведения о константах, характеризующих равновесие и кинетику адсорбционного процесса. Так, например, при помощи найденного первого момента можно сравнительно просто определить константу адсорбционного равновесия (коэффициент Генри) в широкой области температур. При этом нет необходимости ограничиваться только простыми системами; можно получить эту константу для данного адсорбата, если он находится в смеси с другими. Коэффициент Генри можно далее анализировать обычными методами для получения дальнейшей информации. Наши

исследования показали, что при определенных экспериментальных условиях на основании анализа первого момента можно получить достаточную информацию о нелинейной изотерме адсорбции при весьма различных условиях.

При помощи анализа второго и дальнейших моментов можно получить сведения о всех кинетических постоянных, которые нужно учитывать при описании адсорбционного процесса. Если скорость процесса определяется внутренней диффузией, то можно сравнительно просто определить значение коэффициента радиальной диффузии внутрь зерна пористого адсорбента (причем опять в широком интервале температуры, концентрации и т. п.). Если процесс определяется кинетикой адсорбции (например, при хемосорбции или при катализе), то можно при кинетических уравнениях первого порядка) определить константу скорости процесса (реакции) [23]. Так, например, нами были определены константы скорости каталитической реакции для случая обмена кислорода на катализаторе V_2O_5 при 500°C [24].

Приведенная теория дает возможность, по крайней мере в некоторых случаях, перенести результаты, полученные в лаборатории, на практику, как это, например, имеет место при расчете проточных промышленных адсорберов. Возможен расчет формы кривой и в области низких концентраций, экспериментально недоступных. Можно предположить, что эта теория даст возможность рассчитывать адсорбционные хроматографические кривые (для простых систем) только на основании знания физико-химических постоянных без равновесия и кинетических постоянных адсорбции без проведения динамических опытов.

Эти перспективы, конечно, весьма привлекательны, но рассматриваемая теория пока находится лишь на начальной ступени своего развития.

Л и т е р а т у р а

1. A. J. P. Martin, R. L. M. Synge. *Biochem. J.*, **35**, 1358 (1941).
2. D. de Vault. *J. Amer. Chem. Soc.*, **65**, 532, (1943).
3. E. Glueckauf. *J. Chem. Soc.*, **1949**, 3280.
4. H. Röck. *Chem.-Ingr.-Tech.*, **28**, 489 (1956).
5. J. J. Carberry. *Nature*, **189**, 391 (1961).
6. L. Lapidus, N. R. Amundson. *J. Phys. Chem.*, **56**, 984 (1952).
7. P. R. Kasten, L. Lapidus, N. R. Amundson. *J. Phys. Chem.*, **56**, 683 (1952).
8. S. Kasuo, A. Takashi. *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec.*, **60**, 142 (1957).
9. J. C. Giddings, H. Eyring. *J. Phys. Chem.*, **59**, 416 (1955).
10. D. A. Mc Quarrie. *J. Chem. Phys.*, **38**, 437 (1963).
11. M. Kubin. *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **30**, 1104 (1965).
12. H. Vink. *J. Chromatogr.*, **20**, 305 (1965).
13. O. Grubner, E. Kučera. *Gas Chromatographie*. Berlin, Akademie Verlag, 1965, S. 157.
14. E. Kučera. *J. Chromatogr.*, **19**, 237 (1965).
15. G. Doetsch. *Anleitung zum praktischen Gebrauch der Laplace-Transformation*. München, Oldenburg, 1956.
16. B. L. van der Waerden. *Mathematische Statistik*. Berlin, Springer, 1957.
17. A. C. Aitken. *Statistical Mathematics*. London, Oliver and Boyd, 1957.
18. O. Grubner, M. Ralek, E. Kučera. *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **31**, 1449, (1966).
19. O. Grubner, M. Ralek, A. Zikanova. *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **31**, 852 (1966).
20. O. Grubner, A. Zikanova, M. Ralek. *J. Chromatogr.*, **28**, 209 (1967).
21. J. J. van Deemter, F. J. Zuiderweg, A. Klinkenberg. *Chem. Eng. Sci.*, **5**, 271 (1956).
22. J. B. Šor. *Statistické metody analyzy a kontroly jakosti a spolehlivosti*. Praha, SNTL, 1965.
23. M. Kočířik. *J. Chromatogr.*, **30**, 459 (1967).
24. H. G. Strupple, O. Grubner. *Proceedings of the VI International Symposium on Gas Chromatography*. Roma, 1966.

ДИСКУССИЯ

В. М. Кисаров (Филиал Государственного научно-исследовательского, института по промышленной и санитарной очистке газов, Дзержинск). Известно, что решение дифференциального уравнения диффузии для нелинейной изотермы адсорбции сопряжено с большими математическими трудностями, поэтому при обработке экспериментальных данных часто прибегают к методам численного интегрирования. Задача еще более усложняется, когда кинетика адсорбции зависит также и от скорости внешнего массообмена. Поэтому при обработке результатов опытов по скорости адсорбции паров активными углями из потока газа-носителя (воздуха) в нашей совместной работе с Д. П. Тимофеевым был сделан несколько иной подход к решению задачи, который дал возможность получить следующее приближенное кинетическое уравнение [1, 2]:

$$x = k_{\text{адс}} \tau, \quad (1)$$

связывающее глубину проникания фронта адсорбции (x) со временем сорбции (τ). Коэффициент пропорциональности $k_{\text{адс}}$ есть кинетический коэффициент адсорбции, по физическому смыслу представляющий собой скорость перемещения фронта адсорбции от периферии к центру зерна.

Его величина определяется следующим образом. Основываясь на представлениях о послышной отработке зерен сорбента для зерна данной геометрической формы строится зависимость

$$\gamma = f(x) \quad (2)$$

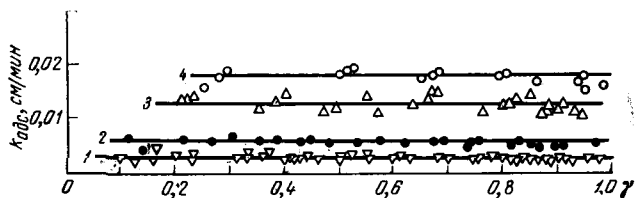
(где γ — степень отработки зерна сорбента) и сопоставляется с экспериментальной кривой

$$\gamma = \varphi(\tau). \quad (3)$$

При одинаковых значениях γ

$$x = \psi(\tau). \quad (4)$$

Во многих практически важных случаях соотношение (4) приводит к уравнению (1) [1]. В качестве примера на рисунке показана зависимость $k_{\text{адс}}$ от γ при различных концентрациях ацетона и скорости паровоздушной смеси 0,195 м/сек. Опыты проводились при 20° С с гранулами угля АР-3 цилиндрической формы диаметром 3 мм и длиной 6 мм. Из рисунка видно, что в интервале значений $\gamma = 0,1 \div 0,95$ соблюдается удовлетворительное постоянство кинетического коэффициента адсорбции, величина которого растет с увеличением концентрации ацетона в паровоздушной смеси.



Зависимость $k_{\text{адс}}$ от γ

Концентрация ацетона в паровоздушной смеси (мг/л): 1 — 3; 2 — 7; 3 — 20;
4 — 44,3

Аналогичная зависимость $k_{\text{адс}}$ от γ наблюдалась при исследовании кинетики адсорбции ацетона на промышленных образцах активных углей АГ-3, АГ-2, СКТ, а также хлорбензола, хлорэтила, метилхлорида и метанола на угле АР-3 [3].

Значения $k_{\text{адс}}$ зависят от природы и концентрации сорбируемого вещества, пористой структуры сорбента и температуры. Скорость газового потока 0,06—1,0 м/сек практически не влияет на $k_{\text{адс}}$, а при адсорбции на углях, по структуре аналогичных АР-3, заметное влияние начинает проявляться лишь при скоростях потока, меньших 0,2—0,3 м/сек.

При обработке полученных результатов и литературных данных [4] было найдено, что $k_{\text{адс}}$ пропорционален коэффициенту аффинности [5], т. е.

$$k_{\text{адс}} = \beta B \frac{c_0}{a_{\infty}}, \quad (5)$$

где B — постоянная для данного сорбента, при неизменных скорости потока и температуре; c_0 — концентрация адсорбата в потоке газа до контакта с сорбентом; a_{∞} — предельная величина адсорбции при данной концентрации. Для угля АР-3, наиболее широко используемого в рекуперационной технике, при 30° и удельном расходе паровоздушной смеси $v = 1,17$ л/мин·см² величина $B = 60,2$ см⁴/г·мин.

Кинетический коэффициент адсорбции в широком интервале изменения переменных (скорости потока, концентрации адсорбата, пористой структуры сорбента, размеров и формы его зерен и т. д.), представляющем практический интерес в области очистки газов, рекуперации летучих веществ и других областях применения активных углей, может служить одной из характеристик системы адсорбент — адсорбат.

Простота определения $k_{\text{адс}}$ из экспериментальных данных и возможность использования этой величины для определения важнейшего параметра динамики сорбции — длины работающего слоя [6, 7] делает целесообразным табулирование величин $k_{\text{адс}}$ для различных пористых адсорбентов и сорбируемых веществ.

Л и т е р а т у р а

1. Д. П. Тимофеев. Кинетика адсорбции. М., Изд-во АН СССР, 1962
2. Ю. Д. Знаменский, В. М. Кисаров. Докл. АН СССР, 143, 1156 (1962).
3. В. М. Кисаров. Кандидатская диссертация. М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1964.
4. Я. Забежинский. Ж. физ. химии, 17, 32 (1943).
5. Ю. Д. Знаменский, В. М. Кисаров. Ж. прикл. химии, 39, 1307 (1966).
6. Д. П. Тимофеев. Ж. прикл. химии, 36, 1021 (1963).
7. Ю. Д. Знаменский, В. М. Кисаров, Д. П. Тимофеев. Труды по химии и хим. технологии (Горький), вып. 2, 313 (1963).

Д. П. Добычин (Всесоюзный научно-исследовательский институт нефтехимических процессов, Ленинград). Ускорение диффузии хорошо адсорбирующихся веществ в порах молекулярных размеров аргументируется в докладе Д. П. Тимофеева и Н. А. Нечаевой (стр. 437). Природа выигрыша ясна: уменьшение энергии активации диффузии вследствие взаимоналожения потенциальных кривых при сближении стенок пор и связанное с этим приближение их энергетического рельефа к почти эквипотенциальному. В тех условиях, при которых высота барьера $\leq kT$, можно ожидать ускорения диффузии хорошо адсорбирующихся веществ. Тогда кинетика адсорбции подчиняется известному уравнению

$$\frac{da}{dt} = \beta \left[\left(\frac{p}{p_s} \right)_t - \left(\frac{p}{p_s} \right)_a \right], \quad (1)$$

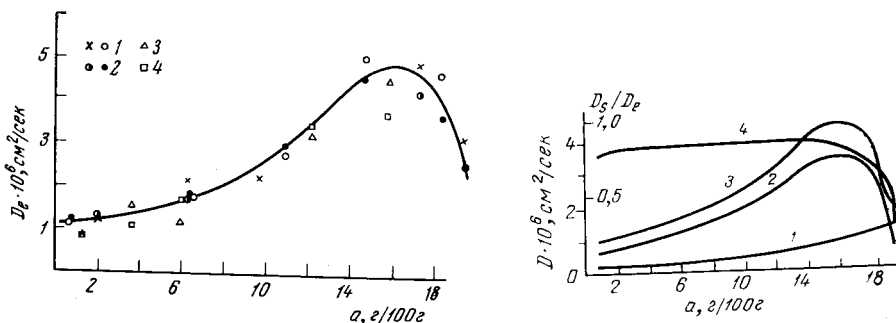
где β — постоянная скорости диффузии; $(p/p_s)_t$ — текущее значение относительного давления; $(p/p_s)_a$ — относительное давление, равновесное по отношению к величине адсорбции a . В основе этого уравнения лежит представление о «мгновенности» равновесного распределения сорбированного вещества по глубине зерна. Отклонение кинетики сорбции от уравнения (1) может служить мерой нарушения высказанного предположения об определяющей стадии процесса и тем самым для ее установления и исследования.

Для цеолитов подчинение уравнению (1), по-видимому, весьма вероятно, если допустить, что потенциальные барьеры невелики по сравнению с kT и локализованы в окнах, т. е. в местах перехода из одной полости в другую; диффузия сорбированного вещества в этом случае практически безбарьерна. Нетрудно видеть, однако, что для молекул слабоадсорбирующихся веществ таких барьеров не существует и в крупных порах. Возникает важный вопрос: почему плохо адсорбируемые вещества диффундируют медленнее, существует ли какой-то дополнительный механизм уменьшения скорости диффузии в порах молекулярных размеров сверх кнудсеновских закономерностей? Возможно, что дело в специфическом механизме передачи импульса. Доктор О. Кадлец высказал предположение о том, что адсорбирующееся вещество образует более плотную конденсированную фазу, что обеспечивает передачу импульса взаимодействующих молекул без потери на стенках. Это дает возможность отойти от неприменимых в молекулярно-ситовых условиях представлений о гидравлической передаче в потоке, обычно применяемых к капиллярно-конденсированной фазе. Специфичным закономерностям молекулярно-ситовой области, в которой справедливы представления теории «объемного заполнения», должны соответствовать свои механизмы взаимодействий и переноса.

Г. И. Розенберг (Казанский химико-технологический институт им. С. М. Кирова). Исследования кинетики адсорбции позволяют получить ценную информацию о механизме переноса адсорбата в пористой среде; в свою очередь механизм переноса тесно связан с подвижностью адсорбированных молекул на поверхности адсорбента и, следовательно, с характером адсорбционных сил.

Нами совместно с Л. И. Кузнецовым-Фетисовым и А. В. Уроновой исследована кинетика адсорбции двуокиси азота ($2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$) на сферических гранулах мелкопористого силикагеля КСМ-6 в вакуумных условиях методом сорбционных весов.

Эффективные коэффициенты внутренней диффузии D_e были рассчитаны из экспериментальных кинетических кривых по уравнению, при-



Р и с. 1. Зависимость эффективного коэффициента диффузии двуокиси азота от величины адсорбции

Силикагель КСМ-6, 20° С. Диаметр образцов (мм): 1 — 2,62; 2 — 2,42; 3 — 2,28; 4 — 2,52

Р и с. 2. Соотношение между коэффициентом диффузии при адсорбции двуокиси азота

1 — D_k/Γ ; 2 — D_s ; 3 — D_e ; 4 — D_s/D_e

веденному в [1]; по смыслу расчета найденные величины характеризуют только начальный период адсорбции до степени насыщения 0,5.

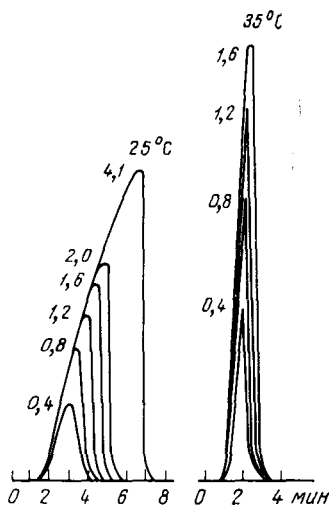
На рис. 1 приведена зависимость коэффициентов D_e от величины адсорбции a . Так как исследуемый силикагель является мелкопористым, то нормальная диффузия исключается, и перенос адсорбата при не слишком высоких степенях заполнения должен осуществляться за счет кнудсеновской диффузии и миграции в адсорбированном слое. Эффективные коэффициенты диффузии D_e связаны с коэффициентами кнудсеновской диффузии D_k и коэффициентами поверхностной диффузии D_s уравнением Дамкёлера. Кнудсеновская диффузия, характеризуемая величиной D_k/Γ , обеспечивает перенос лишь небольшой части сорбируемого вещества (рис. 2, кривая 1). Основная масса адсорбата переносится, как показывает расчет по уравнению Дамкёлера, за счет миграции в адсорбированном слое (кривые 2 и 4, рис. 2). Это свидетельствует о том, что адсорбированные молекулы сохраняют значительную свободу передвижения вдоль поверхности, и, следовательно, энергия специфического взаимодействия между молекулами адсорбата и свободными гидроксильными группами поверхности адсорбента [2] должна быть небольшой. Вывод о сохранении двуокисью азота, адсорбированной силикагелем, значительной подвижности вдоль поверхности ранее сделан из расчета изменения энтропии в процессе адсорбции [3].

Преимущественная роль поверхностной диффузии в процессе массопереноса позволяет объяснить зависимость величины D_e от заполнения (см. рис. 1). Первые порции адсорбата занимают наиболее активные адсорбционные центры, и перемещение молекул от одного такого центра к другому требует относительно высокой энергии активации. По мере заполнения менее активных адсорбционных центров энергия активации диффузионного процесса падает, что вызывает рост D_e . Однако при больших степенях заполнения поверхности миграция молекул затрудняется, что приводит к падению эффективного коэффициента диффузии.

Л и т е р а т у р а

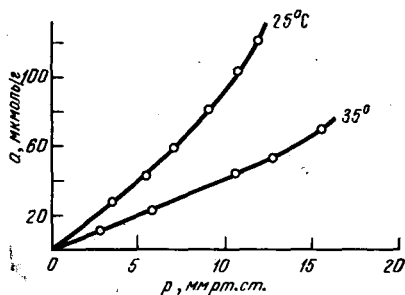
1. Д. П. Тимофеев. Кинетика адсорбции. М., Изд-во АН СССР, 1962.
2. Г. И. Розенберг, Л. И. Кузнецов-Фетисов. Настоящий сборник, стр. 202.
3. J. J. F. Scholten, P. Zwietering. Actes du deuxième congress international de catalyse. Paris, 1960, p. 389.

Н. К. Бебрис (Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет). Адсорбция на ненабухающих полимерах характеризуется низким адсорбционным потенциалом неспецифических взаимодействий, так как концентрация силовых центров на поверхности в этом случае невелика. Поэтому часто бывает трудно измерить адсорбцию даже при относительно высоких давлениях. Так, весовым методом Мак-Бэна не удалось измерить изотерму адсорбции воды при комнатной температуре на некоторых полимерах с высокоразвитой поверхностью ($s \approx 150-300 \text{ м}^2/\text{г}$): аэрогелях полистирола и полифенилдисилоксана (ПФС) и на сополимере стирола с дивинилбензолом. Метод же газовой хроматографии позволяет рассчитать из хроматограмм изотермы адсорбции воды и спиртом на таких полимерах. На рис. 1 в качестве примера приведены хроматограммы метанола на аэрогеле ПФС, а на рис. 2 — соответствующие им изотермы адсорбции, рассчитанные методом Глюкауфа. Низкие величины адсорбции и обращение изотерм выпуклостью к оси давлений указывают на сильное взаимодействие между молекулами адсорбата и слабую связь этих молекул с поверхностью полимера. Изостерические теплоты адсорбции метанола и воды на ПФС, полученные из этих изотерм, ниже теплот конденсации. Это характерно для адсорбции на поверхностях, модифицированных химически [1], а также путем отложения адсорбционных слоев [2]. В газохроматографическом режиме нами был исследован также пористый полиакрилонитрил (ПАН), поверхность которого несет сильно полярные функциональные группы CN. В соответствии с этим ПАН сильно адсорбирует молекулы группы В [3], обладающие большими дипольными моментами (нитрилы и нитросоединения). Наиболее сильно специфический характер адсорбции на таком адсорбенте проявляют молекулы группы D, способные образовывать водородную связь с группой CN (вода, спирты, первичные и вторичные амины). В этом случае, в отличие от адсорбции на ПФС, растянуты задние края хроматографических пиков.



Р и с. 1. Хроматограммы метанола на аэрогеле полифенилдисилоксана

Величина проб (в мкл) указана у вершин пиков



Р и с. 2. Изотермы адсорбции метанола на аэрогеле полифенилдисилоксана, рассчитанные из хроматограмм (см. рис. 1)

Л и т е р а т у р а

1. И. Ю. Бабкин, А. В. Киселев. Ж. физ. химии, **36**, 2448 (1962).
2. C. Vidal-Madjar, G. Guiochon. Separation Sci., **2**, 155 (1967).
3. А. В. Киселев, Я. И. Яшин. Газо-адсорбционная хроматография. М., «Наука», 1967.

П. Фейеш (Институт изотопов Венгерской академии наук, Будапешт). Нами совместно с проф. Г. Шаем была разработана новая теория фронтальной газовой хроматографии, которая объясняет обусловленное адсорбцией адсорбата изменение скорости потока газа в газо-хроматографической колонке. Удалось показать, что в колонках длиной 20—50 см образуются стационарные фронты, которые продвигаются вдоль колонки без изменения своей формы.

При небольших скоростях смеси газа-носителя с адсорбатом (0,05—0,1 мл/сек) форма измеренных кривых проскока определяется адсорбционной изотермой и продольной диффузией адсорбата. Подобные выходные кривые пригодны для расчета адсорбционных изотерм весьма сложной формы (как, например, изотерма адсорбции *n*-бутана на окиси алюминия при 9° С, имеющая две точки перегиба). Совпадение таких рассчитанных изотерм с экспериментально полученными при помощи обычного объемного метода вполне удовлетворительное.

При больших скоростях (1—2 мл/сек) на форме кривой проскока отражается влияние «кинетики» процесса переноса адсорбата. Это позволяет проанализировать возможности применения линейного кинетического уравнения Глюкауфа. На основании теоретического анализа этих «кинетических» кривых проскока мы пришли к выводу, что упомянутое кинетическое уравнение правильно описывает кинетику адсорбции лишь вблизи адсорбционного равновесия, так как только в этой области имеется соответствие с предпосылками, положенными в основу этого, часто употребляемого в газовой хроматографии уравнения.

Л. В. Радужкевич (Институт физической химии АН СССР, Москва). В статье О. Грубнера, М. Ралека и А. Зикановой (стр. 444) рассматривается применение метода статистических моментов в динамике сорбции. Этот метод уже давно (с 1950 г.) был использован в ряде работ Н. Н. Туницкого с сотрудниками. В известной мере такой подход позволяет проводить некоторые практические расчеты в динамике адсорбции и в газовой хроматографии, однако его физическая основа всегда мне казалась недостаточной. Развитие статистических методов в динамике сорбции более целесообразно проводить с применением метода теории блуждания и теории цепей Маркова, что было сделано мною в докторской диссертации (1946 г.); в настоящее время этот метод описан в [1]. Но и он, являясь наглядным, полностью не решает задачи. Несомненно, что чрезмерное употребление примитивных уравнений вроде уравнения Глюкауфа неоправданно. Использование метода «высоты теоретической тарелки» теперь критикуется во многих работах [1, 2], но пока этот метод все еще традиционно находит себе применение (также и в обсуждаемой статье).

Я обращаю внимание еще на то, что основное дифференциальное уравнение динамики адсорбции получается в работе с применением дифференциалов в обычном смысле. Для слоев из зерен конечных размеров можно и нужно говорить лишь о макродифференциалах, проводя необходимое усреднение концентраций и величины адсорбции в макрообъемах [3]. Наконец, в обсуждаемой статье упоминается «вихревая диффузия» как самостоятельный эффект в зерненном слое. Это представление теперь всеми считается неверным и не имеет смысла о нем здесь говорить.

Л и т е р а т у р а

1. J. C. Giddings. Dynamic of Chromatography, vol. 1. N. Y., 1965.
2. А. А. Жуковичкий, Н. М. Туркельтауб. Газовая хроматография. М., Гостоптехиздат, 1962.
3. П. П. Золотарев, Л. В. Радушкевич. Докл. АН СССР, 182, 126 (1968).

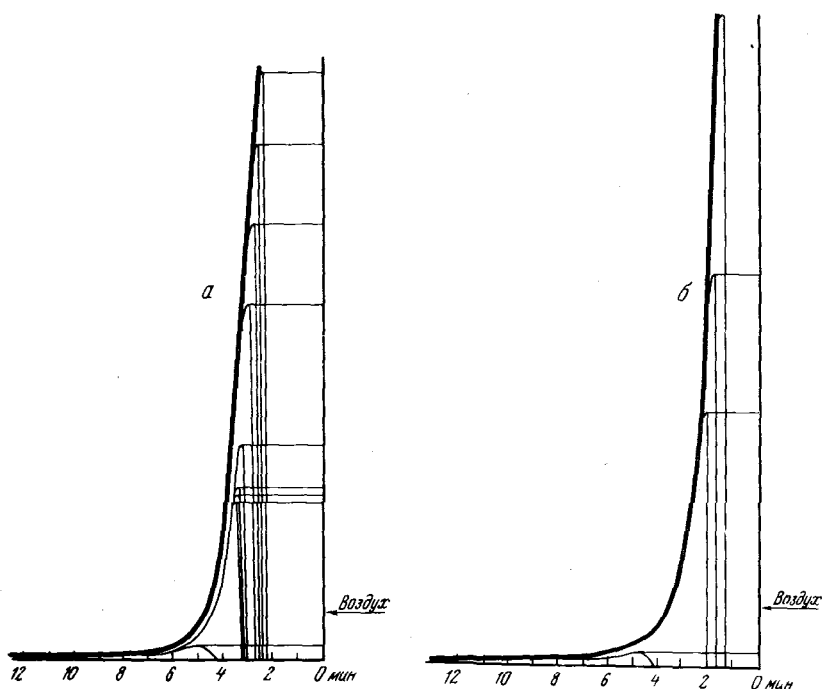
Л. Д. Белякова, В. Л. Кейбал (Институт физической химии АН СССР, Москва). В настоящее время газовая хроматография уже довольно широко применяется для исследования изотерм адсорбции на поверхностях разной природы [1—4]. В статье Грубнера и др. [5] в качестве модели для теоретического исследования процессов, протекающих в хроматографической колонке, рассмотрены пористые материалы. Представляло интерес изучить возможность применения газо-хроматографического метода для исследования адсорбционных свойств таких пористых материалов, как цеолиты.

Исследование адсорбции двуокиси углерода на цеолитах газо-хроматографическим методом связано с трудностями. Во-первых, поскольку молекула CO_2 обладает большим квадрупольным моментом ($3,2 \cdot 10^{-20}$ CGSE-единиц), она адсорбируется цеолитами специфически. Во-вторых, надо учитывать, что при газо-хроматографических определениях на цеолитах существенную роль играет внутренняя диффузия в узких каналах пористых кристаллов цеолитов. Кроме того, при адсорбции на цеолитах, особенно в случае специфически адсорбирующихся молекул, большое значение имеет степень обезвоживания цеолитов. В работе исследовалась адсорбция двуокиси углерода кристаллическими порошкообразными образцами цеолитов NaX и NaA. Исследования проводили на хроматографе «Цвет-1» с катарометром. Колонку с образцом ежедневно перед опытом прогревали в токе осушенного гелия в течение 2—3 час при 450—500° С.

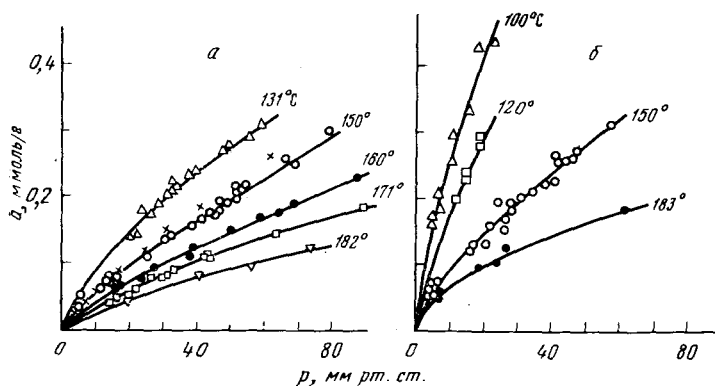
Полученные хроматограммы (рис. 1) имели резкий передний и растянутый задний края. Существенно, что задние края хроматограмм совпадали для разных величин проб, что указывает на практическое достижение равновесия в колонке при прохождении пробы двуокиси углерода через слой цеолита. Такая форма хроматограмм соответствует изотерме, обращенной вогнутостью к оси давления газа CO_2 .

При снятии хроматограмм на кристаллах цеолита NaX было обнаружено, что при впуске в колонку последовательно несколько раз одной и той же пробы CO_2 первый пик имеет меньшую высоту и большее время удерживания, чем последующие. Имеет место постепенное необратимое поглощение цеолитом NaX небольшого количества CO_2 (0,01—0,03 ммоль/г при 150° С). При снятии же хроматограмм на кристаллах цеолита NaA первые порции CO_2 , впущенные в колонку, не выходят из нее (в пределах чувствительности детектора). Для цеолита NaA количество необратимо поглощенного CO_2 составляет при 150° С около 0,1 ммоль/г. Необратимое поглощение CO_2 цеолитами можно приписать хемосорбции. В работах [6, 7] хемосорбция CO_2 на цеолитах при небольших заполнениях обнаруживается спектроскопически. В связи с этим изотермы адсорбции рассчитывали лишь по воспроизводимым пикам. Для расчета применяли метод Глюкауфа, предусматривающий мгновенное установление равновесия между газом и адсорбентом.

На рис. 2 в качестве примера приведены рассчитанные из хроматограмм изотермы обратимой адсорбции CO_2 на цеолитах NaX и NaA. Как следует из этого рисунка, газо-хроматографические данные при 150° С близки к статическим данным. Ниже 100° С, когда адсорбция CO_2 цеолитами велика, передние границы хроматограмм размываются, задние границы для разных проб не совпадают, т. е. равновесие в колонке не успе-

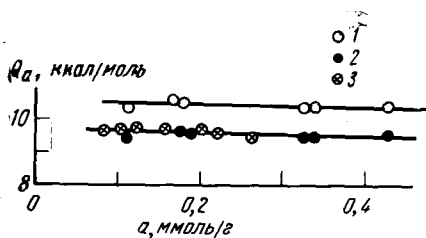


Р и с. 1. Примеры хроматограмм CO_2 на кристаллах цеолитов NaX (a) и NaA (б) при 150°C для разных величин проб



Р и с. 2. Изотермы обратимой адсорбции CO_2 кристаллами цеолитов NaX (a) и NaA (б)

Крестики — статические данные при 150°C



Р и с. 3. Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции CO_2 от величины адсорбции цеолитом NaX

1 — калориметрические данные при 25°C [8]; 2 — калориметрические данные, пересчитанные для 155°C с использованием данных по теплоемкости [8]; 3 — газо-хроматографические данные для 155°C .

вает установиться. Изотермы адсорбции, полученные из таких хроматограмм формальным пересчетом, идут ниже изотерм, полученных статическим методом.

Из изотерм адсорбции, найденных газо-хроматографически, были рассчитаны изостерические теплоты в интервале величин адсорбции 0,1—0,3 ммоль/г. Эти данные оказались близкими к результатам калориметрических измерений при 25° С, пересчитанным для соответствующих температур с использованием данных по теплоемкости для системы CO₂ — цеолит (рис. 3) [8].

Л и т е р а т у р а

1. А. В. Киселев, Я. Н. Яшин. Газо-адсорбционная хроматография. М., «Наука», 1967.
2. J. F. K. Huber, A. I. M. Keulemans. Gas chromatography. Butterworths, London, 1962, p. 26.
3. L. D. Beljakova, A. V. Kiselev, N. V. Kovaleva. Bull. Soc. Chim. France, 1, 285 (1967).
4. Л. Д. Белякова, А. В. Киселев, Н. В. Ковалева. Ж. физ. химии, 42, 2276 (1968).
5. О. Грубнер, М. Ралек, А. Зиканова. Настоящий сборник, стр. 444.
6. L. Bertsch, H. W. Habgood. J. Phys. Chem., 67, 1621 (1963).
7. J. W. Ward, H. W. Habgood. J. Phys. Chem., 70, 1178 (1966).
8. N. N. Avgul, B. G. Aristov, G. I. Berezin, A. V. Kiselev, L. Ya. Kurdjukova, V. A. Sinitzyn. Сб. «Molecular Sieves». London, 1967, p. 250.

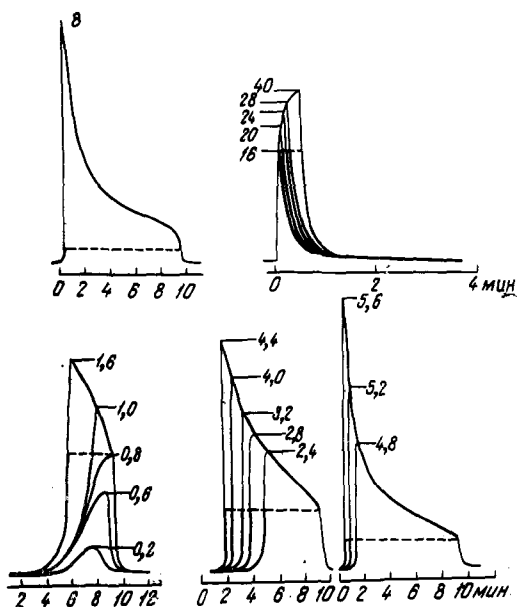
Н. В. Ковалева (Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет). Представляет большой интерес исследование условий, при которых возможно определение изотерм адсорбции из проявительных хроматограмм по методу «равновесной» хроматографии по способу Глюкауфа. Наиболее простым является случай адсорбции на неспецифическом и непористом адсорбенте — графитированной термической саже с однородной поверхностью.

Нами изучена адсорбция *n*-гексана на этом адсорбенте, при которой проявляются как сильные взаимодействия адсорбат — адсорбент, так и слабые взаимодействия адсорбат — адсорбат. Исследования проводились на хроматографе Шимадзу GC-3A с детектором по теплопроводности. Были получены проявительные хроматограммы при 40, 50, 70, 100 и 150° С. На рис. 1 приведены типичные хроматограммы *n*-гексана при 50° С. При очень низких величинах проб из колонки выходят пики с размытой передней границей. Таким пикам соответствуют выпуклые к оси давлений изотермы адсорбции. По мере увеличения вводимой пробы передняя граница хроматографического пика обостряется, а задняя растягивается, что соответствует изменению формы изотермы от выпуклой к вогнутой по отношению к оси давлений. При очень больших величинах проб вновь растягивается передняя граница и обостряется задняя, что указывает на второй перегиб изотермы адсорбции. По растянутым границам хроматографических пиков при разных температурах были вычислены изотермы адсорбции.

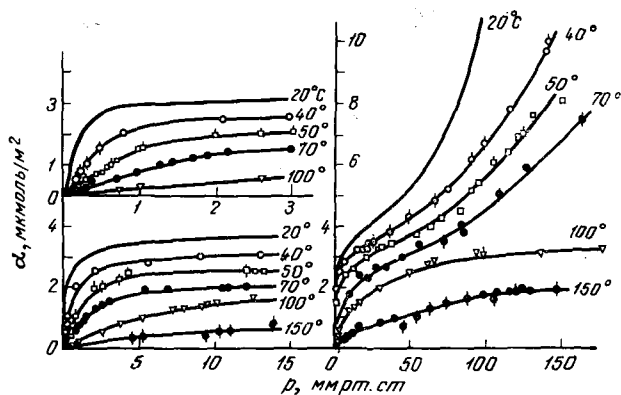
При этом оказалось, что растянутые границы пиков совпадают, а острые почти вертикальны. Поэтому можно считать, что в данном случае диффузионные процессы и кинетика массообмена не искажают в заметной степени форму хроматографического пика. Она определяется формой равновесной изотермы адсорбции.

На рис. 2 приведены вычисленные из хроматограмм изотермы абсолютных величин адсорбции *n*-гексана в разных масштабах по оси относительных давлений. Изотерма при 20° С измерена вакуумно-статическим



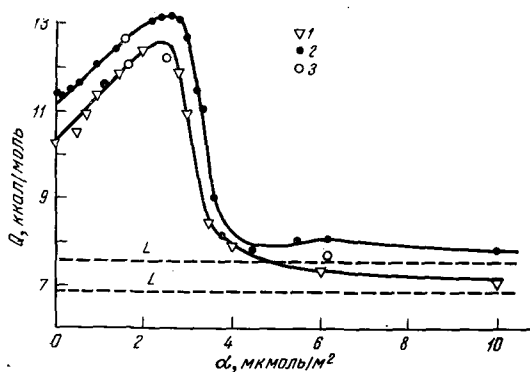


Р и с. 1. Хроматограммы *n*-гексана на графитированной термической саже при 50° С для различных величин проб (указаны у вершин хроматографических пиков в *мкл*)



Р и с. 2. Изотермы адсорбции *n*-гексана в разных масштабах, вычисленные из проявительных хроматограмм

Изотерма при 20° С (без точек) получена вакуумно-статическим методом



Р и с. 3. Зависимость дифференциальных теплот адсорбции *n*-гексана от заполнения поверхности графитированной сажи

1 — хроматографический метод; 2 — калориметрический метод [1] при 20° С; 3 — пересчет с 20° на 70° С с использованием теплоемкости адсорбционной системы *n*-гексан — графитированная сажа [2] Пунктир — теплота конденсации

методом [1]. Изотермы вначале выпуклы к оси давлений, затем проходят точку перегиба, что свидетельствует о проявлении сильного взаимодействия адсорбат — адсорбат.

На основании полученных изотерм были определены изостеры адсорбции, по наклону которых были вычислены дифференциальные теплоты адсорбции Q_a , приведенные на рис. 3. Полученная из хроматограмм зависимость Q от α близка по форме к соответствующей зависимости, установленной из калориметрических измерений при 20° С [1], и практически совпадает с соответствующей зависимостью, пересчитанной на 70° С с использованием экспериментально определенной теплоемкости адсорбционной системы *n*-гексан — графитированная сажа [2].

Л и т е р а т у р а

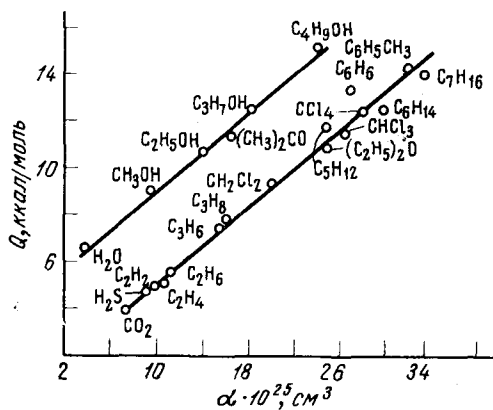
1. А. А. Исириян, А. В. Киселев. Ж. физ. химии, 36, 1164 (1962).
2. Г. И. Березин, А. В. Киселев, В. А. Сеницын. Ж. физ. химии, 44, № 3, (1970).

Т. Н. Гвоздович, Я. И. Яшин (Дзержинск). Новыми адсорбентами, весьма интересными в адсорбционном и хроматографическом отношении, являются пористые полимеры, в частности, синтезированные методом суспензионной полимеризации стирола с дивинилбензолом в качестве сшивателя [1, 2]. В зависимости от процентного содержания сшивателя можно получить пористые полимеры с удельной поверхностью от 10 до 600 м²/г. Такие адсорбенты обладают некоторой специфичностью, вызываемой π -связями бензольных колец, расположенных на их поверхности. По классификации Киселева В [3], это адсорбенты III типа, т. е. несущие на поверхности отрицательный заряд.

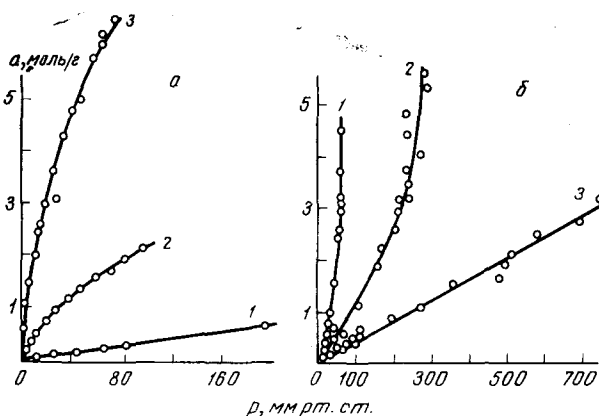
На рис. 1 приведены зависимости теплот адсорбции ряда веществ от их электронной поляризуемости. Теплоты адсорбции были получены из симметричных хроматограмм для малых проб, снятых при разных температурах. Точки для полярных молекул группы В [3], т. е. для молекул, способных к специфическому взаимодействию с сосредоточенными на периферии адсорбента положительными зарядами, ложатся на одну прямую с точками для молекул, принадлежащих к группе А, т. е. способных только к неспецифическому взаимодействию (*n*-алканы). В то же время теплоты адсорбции молекул группы D (т. е. содержащих функциональные группы типа ОН с частично протонизированным водородом, в нашем случае спирты и вода) при тех же значениях электронной поляризуемости, т. е. приблизительно при той же энергии неспецифического взаимодействия с адсорбентом, значительно больше теплот адсорбции молекул групп А и В.

Представляло интерес применить метод газовой хроматографии для получения изотерм адсорбции. На рис. 2, а приведены определенные таким образом изотермы адсорбции при 100° С трех веществ: воды, диэтилового эфира и *n*-бутанола. Два последних выбраны как вещества двух различных групп В и D с совершенно одинаковыми молекулярными весами. Изотермы адсорбции этих веществ резко различаются: *n*-бутанол из-за наличия гидроксильных групп адсорбируется значительно сильнее на поверхности пористого полимера. Изотермы воды вогнутые (рис. 2, б). Эти изотермы получены при относительно высоких давлениях паров воды.

Таким образом, пористые полимеры представляют интерес не только как адсорбенты в аналитической газовой хроматографии, но и как адсорбенты III типа для исследования специфического молекулярного взаимо-



Р и с. 1. Зависимости теплот адсорбции веществ групп А, В, D от электронной поляризуемости их молекул на пористом полимере «Хромосорб-102». (Значения электронных поляризуемостей увеличены в $2,52 \cdot 10^{25}$ раз.)



Р и с. 2. Изотермы адсорбции воды (1), диэтилового эфира (2) и *n*-бутанола (3) на «Хромосорб-102» (а) при 100° С и изотермы адсорбции воды на «Хромосорб-102» (б) при 30° (1), 70° (2) и 100° С (3)

действия с помощью газо-хроматографического метода. Метод газовой хроматографии может быть использован для измерения изотерм адсорбции и других адсорбционных свойств пористых полимеров.

Л и т е р а т у р а

1. J. C. Moore. J. Polymer. Sci., A2, 835 (1964).
2. J. C. Moore, J. C. Hendrickson. J. Polymer Sci., C8, 233 (1965).
3. А. В. Киселев, Я. И. Яшин. Газо-адсорбционная хроматография. М., «Наука», 1967.

Б. Г. Беленький, Л. Д. Туркова, Н. М. Геллер, В. А. Кропачев (Институт высокомолекулярных соединений, Ленинград). Следует обратить внимание на важную роль адсорбционных процессов не только в газо-адсорбционной, но и в газо-жидкостной хроматографии, а именно на адсорбцию на поверхности жидкости (газ — жидкость) и носителя (пленка — твердое тело). Впервые эффект адсорбции газа на поверхности пленки был рассмотрен в [1].

Поскольку малолетучие соединения группы *B* и *D*, по классификации Киселева [2], сильно взаимодействуют с поверхностью кремнезема, исследование этих взаимодействий с помощью прямой газо-адсорбционной хроматографии затруднено, так как требует применения весьма высоких температур колонок. Однако указанные исследования могут быть выполнены хроматографическим методом при достаточно низких температурах с использованием адсорбционно-распределительной газовой хроматографии. При этом необходимо принять во внимание как адсорбцию на поверхности газ — пленка, так и адсорбцию на поверхности пленка — твердое тело. Нами рассмотрен механизм взаимодействия хроматографируемого вещества с активными центрами твердого носителя в адсорбционно-распределительной хроматографии. Получено следующее термодинамическое уравнение для адсорбционно-распределительной газовой хроматографии [1, 3]:

$$V_d^0 = K_p V_{ж} + K_a^{(г/ж)} A_{ж} + \frac{K_{мл}}{K_{мр}} \frac{mA_T^* RT}{P_d^0 V_{ж}}$$

Только первый член в этом уравнении учитывает обычный распределительный эффект. Весьма важен второй член, учитывающий адсорбцию из газа на поверхности жидкой фазы. Третий член учитывает адсорбцию на твердом носителе. Здесь V_d^0 — приведенный удерживаемый объем; K_p — коэффициент распределения; $V_{ж}$ — объем жидкой пленки; $K_a^{(г/ж)}$ — коэффициент адсорбции на границе раздела газ—жидкость; $A_{ж}$ — поверхность пленки 1 мл насадки; $K_{мл}$ и $K_{мр}$ — константы взаимодействия комплексобразователя с хроматографируемым веществом и растворителем; m — поверхностная концентрация активных центров носителя; A_T — поверхность твердого носителя в 1 мл сорбента; p_d^0 — давление пара вещества при температуре опыта T .

На основе этой теории нами предложен способ определения энтальпий комплексообразования соединений, относящихся к группам *B* и *D*, с протонизированным силанольным гидроксидом кремнезема. Полученные таким образом величины энтальпий комплексообразования для циклических окисей хорошо коррелируют с константами их катионной сополимеризации.

Л и т е р а т у р а

1. R. L. Martin. Anal. Chem., 33, 347 (1961).
2. А. В. Киселев, Я. И. Яшин. Газо-адсорбционная хроматография. М., «Наука», 1967.
3. Б. Г. Белецкий, А. Г. Витенберг, Л. Д. Туркова, Н. Н. Чернышков. Изв. АН СССР, Серия хим., 2, 269 (1967).

П. Г. Романков (Ленинградский технологический институт им. Ленсовета). В статьях Д. П. Тимофеева и О. Грубнера дан теоретический анализ механизма процесса адсорбции и предложены некоторые кинетические уравнения. Хотя эти уравнения описывают частные случаи (например, у Грубнера — для линейного участка изотермы адсорбции), такой теоретический подход заслуживает одобрения и дальнейшего развития.

Предложенная в сообщении В. М. Кисарова (стр. 454) формула (5) для расчета коэффициента адсорбции имеет эмпирический характер и

область ее применения ограничена. Проблема равновесия в системах адсорбат — адсорбент имеет большое практическое значение. В инженерной практике изотерма адсорбции позволяет определить предельную емкость адсорбента и степень отклонения реальной неравновесной системы от состояния равновесия (движущая сила процесса).

Однако для расчета промышленного процесса необходимо знать кинетические характеристики. Это позволит определить необходимый объем адсорбционной аппаратуры или время, необходимое для осуществления процесса адсорбции в заданных пределах. Реальный процесс адсорбции состоит в том, что целевой компонент из потока газа-носителя должен перейти в глубь массы адсорбента и адсорбироваться в порах. Здесь обычно рассматриваются два этапа переноса: из основной массы газа к наружной поверхности зерен и перенос адсорбата внутри пористой структуры адсорбента.

Первый этап составляет часть общей задачи конвективного переноса, и здесь имеются общепринятые методы расчета. Перенос адсорбата внутри зерна значительно менее изучен. Этот этап чаще всего является фактором, лимитирующим общую скорость процесса.

В настоящее время нет единого мнения о том, градиент какой величины ответствен за величину внутреннего диффузионного потока. Используются концентрации адсорбтива в газовой фазе внутри пор, величина объемной или поверхностной концентрации в собственно твердой фазе. Может быть, следует использовать какой-либо термодинамический потенциал или правильнее искать некий потенциал переноса, как это делается, например, в теории массопереноса внутри влажных тел.

Вследствие наличия теплоты адсорбции реальные процессы развиваются при температуре, переменной как во времени, так и по глубине зерна сорбента. В связи с этим очевидна сложность как статики, так и особенно кинетики процесса десорбции, который играет в промышленности не менее важную роль, чем собственно адсорбция.

Таким образом, кинетика поверхностных явлений должна явиться предметом тщательного теоретического и экспериментального исследования, что даст инженерам-технологам (наряду с данными по статике процесса адсорбции) надежные методы расчета адсорбционной аппаратуры.

А. В. Киселев (Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет; Институт физической химии АН СССР, Москва). В статье Д. П. Тимофеева обращено внимание на связь кинетических явлений с полем адсорбента. Исследование проявлений этой связи особенно важно в явлениях поверхностной диффузии. Много вопросов, связанных с кинетикой адсорбции и десорбции в силовом поле адсорбента в динамическом режиме, возникает в газовой хроматографии. Необходимо развитие работ по кинетике адсорбции как из чистого газа-адсорбата, так и из потока в газе-носителе с учетом реальной макро- и микроструктуры адсорбента и адсорбционного поля его поверхности. Нужны работы на модельных неспецифических и специфических адсорбентах по кинетике адсорбции молекул разной геометрической и электронной структуры.

В статье О. Грубнера, М. Ралека и А. Зикановой указаны связи формы хроматографического пика со статистическими моментами для линейной изотермы, в частности, третий момент связан с асимметрией пика, вызываемой только диффузионными явлениями. Для использования газовой хроматографии как метода исследования адсорбции важно разделить асимметрию, вызываемую диффузионными факторами и кривизной равновесной изотермы. Этот вопрос еще не достаточно освещен.

Вместе с тем метод газовой хроматографии для исследования адсорбции отличается высокой чувствительностью, позволяющей изучать область малых заполнений, возможностью работать на серийной аппаратуре в широкой области температур и, следовательно, изучить адсорбционные взаимодействия большого числа интересных молекул разного строения. Однако при этом используется приближение теории нелинейной равновесной хроматографии. Сопоставление со статическими исследованиями показывает, что обычно критерием достаточной близости к равновесным условиям в колонке при проявительной хроматографии является, во-первых, совпадение размытой границы пика для разных проб (от нуля до точки перегиба изотермы) и, во-вторых, вертикальность противоположной границы пика. Здесь демонстрировались примеры расчета изотерм адсорбции на основе теории Глюкауфа для таких случаев. Теплоты адсорбции находятся далее из изостер, а не по максимумам несимметричных пиков.

Отклонения от статических величин мы нашли, например, при адсорбции высших *n*-алканов в тонких каналах цеолитов [1], однако снижение теплот адсорбции по сравнению со статическими в значительной степени можно объяснить более высокой температурой хроматографических опытов. Калориметрические определения теплоемкости и теплот адсорбции при разных температурах помогут разрешить этот вопрос.

Поскольку газовая хроматография позволяет работать при низких заполнениях и высоких температурах, ее целесообразно использовать для определения констант Генри и теплот адсорбции изолированных молекул. В случае молекул группы *D* (*n*-спиртов), способных к образованию на поверхности неспецифического адсорбента взаимных водородных связей, газо-хроматографические теплоты адсорбции при малых заполнениях поверхности графитированной сажи близки к вычисленным теоретически энергиям адсорбции отдельных молекул, в то время как теплота адсорбции при больших заполнениях больше примерно на 5 ккал/моль, т. е. на энергию взаимной водородной связи молекул спиртов [2]. Это один из самых простых методов определения энергии межмолекулярной водородной связи.

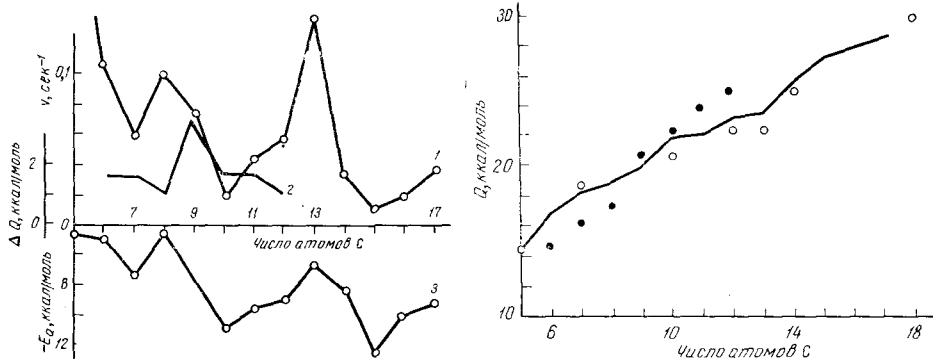
Применение в газовой хроматографии пористых полимеров [3], так же, как и адсорбционно или химически модифицированных поверхностей [4], открывает практически неограниченные возможности исследования молекулярных взаимодействий для веществ с любыми функциональными группами и связями.

Л и т е р а т у р а

1. В. Л. Кейбал, А. В. Киселев, И. М. Савинов, В. Л. Худаков, К. Д. Щербакова, Я. И. Яшин. Ж. физ. химии, **41**, 2234 (1967).
2. Л. Д. Белякова, А. В. Киселев, Н. В. Ковалева. Докл. АН СССР, **157**, 646 (1964).
3. Я. И. Яшин, Т. Н. Гвоздович. Настоящий сборник, стр. 463.
4. А. В. Киселев, Я. И. Яшин. Газо-адсорбционная хроматография. М., «Наука», 1967.

Г. Г. Александров, О. Г. Ларионов (Институт физической химии АН СССР, Москва). Кинетика адсорбционного процесса, будучи тесно связанной со структурными и энергетическими характеристиками адсорбента и адсорбата, позволяет получать дополнительную ценную информацию о процессах адсорбции.

Нами исследовалась кинетика адсорбции жидких индивидуальных *n*-алканов с числом углеродных атомов от 5 до 17. Методика измерения описана в [1]. На рис. 1 (кривая I) показано изменение начальных ско-



Р и с. 1. Начальные скорости адсорбции (1), теоретические инкременты теплот адсорбции (2) и энергии активации диффузии (3)

Р и с. 2. Сопоставление теоретических теплот адсорбции (•) [3] с расчетом по уравнению (6) (кривая) в ряду *n*-алканов на цеолите СаА
○ — эксперимент [5]

ростей адсорбции *n*-углеводородов $d\gamma/dt$ (сек^{-1}), где γ — степень заполнения цеолита; $\gamma = a_t/a_\infty$, t — время. На кривой хорошо видны два максимума скоростей адсорбции для углеводородов C_8 и C_{13} и три явно выраженных минимума для углеводородов C_7 , C_{10} , C_{15} . Полученные отклонения значительно превосходят возможные ошибки измерений.

Поскольку в [2] был найден эффект резкого влияния некоторых примесей на кинетику адсорбции углеводородов, мы обратили внимание на чистоту использованных реактивов. Исследование температурной зависимости скорости адсорбции показало, что логарифм скорости является линейной функцией от обратной температуры. Энергии активации (с обратным знаком), вычисленные из температурной зависимости скорости адсорбции, показаны в нижней части рис. 1 (кривая 3). Наблюдается достаточно хорошая корреляция между кривой энергий активации и кривой скоростей адсорбции.

В [3] проведен теоретический расчет теплот адсорбции *n*-алканов и показано, что инкремент теплот адсорбции группы CH_2 на цеолите СаА не для всех углеводородов имеет постоянное значение.

На рис. 1 кривая 2 показывает ход инкрементов, полученный в работе [3]. Качественно малым инкрементам теплоты адсорбции соответствует увеличение скорости адсорбции углеводорода (кроме случая декана); наоборот, большому инкременту соответствует низкая скорость адсорбции. Таким образом, между инкрементами теплот адсорбции и найденной нами зависимостью скорости адсорбции от длины углеводородной цепи наблюдается корреляция.

Мы попытались найти некоторые количественные зависимости между этими величинами. Величина $\ln v$ — линейная функция обратной температуры

$$v = v_0 e^{-E_a/RT}, \quad (1)$$

где E_a — энергия активации. Считая, что E_a является разностью между энергетическим уровнем некоторого потенциального барьера, который молекула должна преодолеть при переходе из одной полости в другую, и энергией молекулы в адсорбированном состоянии

$$E_a = E_\sigma - E_{\text{адс}} \quad (2)$$

и учитывая, что

$$E_{\text{адс}} = H - Q, \quad (3)$$

где Q — теплота адсорбции, H — теплосодержание молекулы в газовой фазе, мы можем записать, что

$$v = v_0 e^{-(E_0 + Q - H)/RT}. \quad (4)$$

Сравнивая скорости двух углеводородов при одной и той же температуре, после преобразования получаем

$$Q_j - Q_i = RT \ln \left(\frac{v_i}{v_j} \right) + (H_j - H_i) - \left[RT \ln \left(\frac{v_{i0}}{v_{j0}} \right) - (E_{0i} - E_{0j}) \right]. \quad (5)$$

Как показали расчеты экспериментальных данных, величиной в квадратных скобках в пределах возможных ошибок можно пренебречь. Тогда имеем:

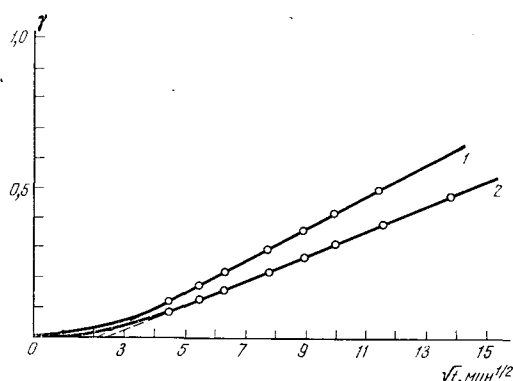
$$\Delta Q_{ji} = RT \ln \frac{v_i}{v_j} + \Delta H_{ji}. \quad (6)$$

По формуле (6) можно рассчитать величины ΔQ , выбрав за стандартный углеводород пентан. Для того чтобы получить величины теплот адсорбции и сравнить их с экспериментальными данными, ко всем величинам ΔQ прибавляют теплоту адсорбции пентана (14,2 ккал/моль [4]). На рис. 2 показаны вычисленные таким образом величины теплот адсорбции. Для сопоставления приведены экспериментальные данные для некоторых углеводородов на цеолите СаА [5], а также рассчитанные значения теплот адсорбции n -алканов при 50°С [3]. Из рис. 2 видно, что имеется полуколичественное согласие величин, найденных из опытов по кинетике адсорбции, с экспериментальными значениями теплот адсорбции и с результатами расчета по методу [3]. Это сопоставление показывает тесную связь между равновесными и кинетическими характеристиками адсорбции углеводородов на цеолите.

Л и т е р а т у р а

1. Г. Г. Александров, О. Г. Ларионов, А. С. Пономарев. Ж. физ. химии, 41, 924 (1967).
2. Г. Г. Александров, О. Г. Ларионов, К. В. Чмутов. Ж. физ. химии, 41, 2069 (1967).
3. H.-J. Spangenberg, K. Fiedler, W. Schirmer. Monatsberichte der Deutschen Akademie der Wissenschaften (Berlin), 9, 515 (1967).
4. А. В. Киселев, О. М. Джигит. Коллоидн. ж., 25, 34 (1960).
5. W. Schirmer, G. Fiedrich, A. Grossmann, H. Stach. Coll. «Molecular Sieves», London, 1967.

Л. А. Коваленко, Ю. И. Шумяцкий, Н. В. Кельцев (Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева). Имеющиеся в литературе данные о механизме переноса при адсорбции паров на гранулированных цеолитах противоречивы [1, 2]. В нестационарных условиях на гранулированных цеолитах NaX из потоков газоносителей азота и гелия была изучена кинетика адсорбции паров n -парафиновых углеводородов и воды. С помощью ртутной порометрии была установлена идентичность вторичных структур использованных гранул.



Зависимость степени отработки зерна от времени при адсорбции паров воды из газа-носителя

1 — газ-носитель гелий; 2 — азот;
 c_0 — 1 мг/л

В тех случаях, когда скорость отработки зерна совпадает со скоростью перемещения вещества в межкристаллитной структуре, время отработки пропорционально квадрату диаметра гранулы [3]. В наших опытах зависимость между временем отработки и диаметром гранул описывалась уравнением, показатель степени которого составлял 1,4—1,6 в случае газа-носителя азота и 1,2—1,4—в случае гелия. Это позволило нам сделать заключение, что общая скорость адсорбции на цеолите NaX определяется диффузией как в первичной, так и во вторичной пористых структурах.

На рисунке показаны зависимости степени отработки от \sqrt{t} при адсорбции паров воды цеолитом (диаметр гранулы 5 мм). В среднем интервале заполнений эти зависимости описываются прямыми линиями. В области заполнений 0,1—0,2 скорость адсорбции меньше, чем скорость, соответствующая более высоким степеням заполнения. Экстраполяцией прямых до пересечения с осью абсцисс можно определить время «задерживания» процесса адсорбции. Предполагаемое объяснение этого явления было приведено в [2].

В [4] было показано, что в стационарных условиях перенос вещества происходит в газовой фазе межкристаллитной структуры. Если допустить, что скорость процесса адсорбции лимитируется только диффузией во вторичной пористой структуре гранул, то, очевидно, отношение квадратов констант скоростей процесса (квадратов тангенсов углов наклона прямых рисунка) должно быть равно отношению коэффициентов нормальной диффузии адсорбата в азоте и гелие. Для *n*-гептана при 298° К это отношение равно 3,5. Полученные в наших опытах отношения квадратов констант скоростей во всех случаях отличались от указанной величины. Учитывая результаты опытов, проведенных с цеолитами разного зернения, полученное расхождение также можно объяснить влиянием диффузии в первичной пористой структуре.

Вклад сопротивления первичной пористой структуры в общее сопротивление переносу вещества в процессе адсорбции не является постоянным и зависит от типа цеолита, диаметра гранул, природы адсорбата и газа-носителя [2]. Относительный вклад первичной пористости зависит также от способа приготовления цеолита. В опытах с NaX без связующего установлено, что скорость процесса на этом цеолите выше, чем на цеолите обычного типа; она почти не зависит от диаметра гранул и природы газа-носителя. Это свидетельствует о незначительном влиянии сопротивления вторичной пористости и, видимо, объясняется непрерывной структурой цеолитов без связующего, в результате которой в них возможна поверхностная диффузия молекул адсорбата, а также отсутствием блокировки поверхности кристаллов добавками связующего.

Значения квадратов констант скоростей процесса находятся в степенной зависимости от температуры, причем показатели степени (2,28 для

азота и 1,66 для гелия) близки к показателю степени температурной зависимости коэффициентов нормальной диффузии.

Это обстоятельство используется иногда в качестве довода в пользу лимитирующего переноса вещества во вторичной пористости [1]. Однако с ростом температуры отношения квадратов констант скоростей убывают (при 298; 315; 359; 403 и 445° К соответственно 1,50; 1,43; 1,29; 1,11 и 1,04). Это дает основания предполагать, что в области относительно высоких температур влияние вторичной пористости незначительно. Поэтому кинетические кривые адсорбции должны накладываться друг на друга, что и было установлено экспериментально.

Таким образом, скорость процесса адсорбции на гранулированных цеолитах в самом общем случае определяется переносом вещества как во вторичной, так и в первичной пористых структурах.

Л и т е р а т у р а

1. Н. И. Алексеева, Д. П. Тимофеев, Э. М. Шарифова. Ж. физ. химии, 60, 238 (1966).
2. Н. В. Кельцев, Л. А. Коваленко, Ю. И. Шумяцкий. Теор. основы хим. технологии, 1, 648 (1967).
3. Д. П. Тимофеев. Кинетика адсорбции. М., Изд-во АН СССР, 1962.
4. А. С. Пономарев, Э. М. Шарифова, Д. П. Тимофеев. Докл. АН СССР, 177, 395 (1967).

Д. П. Тимофеев (Институт физической химии АН СССР, Москва). В нашей дискуссии обсуждались главным образом вопросы, связанные с разработкой приближенных методов расчета скоростей сорбционных процессов для практических целей. Это направление работ в области кинетики адсорбции является также важным, как и исследования по выяснению физико-химической природы коэффициентов переноса в пористых средах. В выступлении П. Г. Романкова (стр. 465) обращается внимание на важность кинетических исследований для промышленной адсорбции и на необходимость усиления работ по кинетике адсорбции в неизотермических условиях и по кинетике десорбции. С этим нельзя не согласиться. Хотя такие исследования ведутся, но их объем мал.

В статье О. Грубнера, М. Ралека и А. Зикановой (стр. 444) приводятся решения для линейной неравновесной хроматографии, позволяющие определять коэффициенты диффузии из хроматограмм. Хроматографический метод прост, удобен и, безусловно, полезен для определения кинетических (а также и равновесных) характеристик, не требующих большой точности. Но если нужны более точные значения коэффициентов диффузии (и других величин), то необходимы прямые методы их определения, так как хроматограмма зависит от многих переменных, строгий учет которых чрезвычайно затруднителен и не всегда возможен.

УДК 541.183.5 + 536.758

Молекулярная теория адсорбции газов на неспецифических адсорбентах. Пошкус Д. П. «Основные проблемы теории физической адсорбции». М., «Наука», 1970, стр. 9—22.

Методами статистической термодинамики описана физическая адсорбция газа на однородной поверхности в случае вандерваальсовой природы адсорбционного взаимодействия. При малых заполнениях задача сведена к описанию свойств газа во внешнем потенциальном поле; при больших заполнениях — к описанию свойств конденсированной фазы во внешнем потенциальном поле.

Иллюстраций 4; библи. 98 назв.

УДК 541.183.5 + 536.758

Молекулярная теория адсорбции на непористых и пористых ионных кристаллах. Бройер П., Лопаткин А. А. «Основные проблемы теории физической адсорбции». М., «Наука», 1970, стр. 23—35.

Методами статистической термодинамики описана адсорбция газов и паров на поверхности ионных кристаллов (галогениды щелочных металлов) и ионных пористых кристаллов (цеолиты типа А и X). Приведены результаты расчета термодинамических свойств простых молекул, адсорбированных на этих кристаллах.

Иллюстраций 5; библи. 41 назв.

УДК 541.183.5 + 530.145

Квантовохимический подход к вопросу о слабых и сильных межмолекулярных взаимодействиях. Коутецки Я., Гохманн П., Палдус И., Полак Р., Чижек Й. «Основные проблемы теории физической адсорбции». М., «Наука», 1970, 36—54.

Развит квантовохимический метод расчета энергии адсорбции простых молекул на идеализированной твердой поверхности. Рассмотрен вопрос о смысле делаемых упрощений. Расчет доведен до числовых значений, сопоставленных с данными эксперимента.

На примере молекул парациклофанов рассчитано взаимное влияние ароматических колец в зависимости от расстояния между ними.

Таблиц 3; иллюстраций 8; библи. 35 назв.

УДК 541.183.26

О границах между физической и химической адсорбцией. Киселев В. Ф. «Основные проблемы теории физической адсорбции». М., «Наука», М., 1970, стр. 93—100.

Критически рассмотрены обычные критерии границ физической и химической адсорбции. Показано, что удовлетворительных критериев для разделения этих явлений не существует и что в теоретическом отношении такое разделение нецелесообразно.

Иллюстраций 2; библи. 40 назв.

УДК 541.183.5 + 535.34

Исследование природы центров физической адсорбции методом инфракрасной спектроскопии. Филимонов В. Н. «Основные проблемы теории физической адсорбции». М., «Наука», 1970, стр. 116—131.

Обзор результатов, полученных при применении методов ИК-спектроскопии для выяснения природы центров физической адсорбции молекул. В частности, рассмотрены вопросы о центрах адсорбции азота на поверхности металлов, о гидроксильных группах на поверхности окисных адсорбентов, о взаимодействии молекул с этими гидроксильными группами и о других центрах адсорбции на поверхности окислов.

Таблиц 1; иллюстраций 15; библи. 81 назв.

УДК 541.183.5 + 535.34

Энергетические и спектральные проявления специфической молекулярной адсорбции. Киселев А. В., Лыгин В. И. «Основные проблемы теории физической адсорбции». М., «Наука», 1970, стр. 132—150.

Рассмотрена классификация адсорбентов и адсорбатов по типам межмолекулярных взаимодействий. Выделены случаи специфической (не вандерваальсовой) адсорбции и для этих случаев дан обзор по теоретическим и экспериментальным оценкам вклада энергии специфического взаимодействия. Рассмотрены также спектральные аспекты этой проблемы.

Таблиц 2; иллюстраций 5; библи. 84 назв.

УДК 541.183.5

Природа адсорбции на модифицированных кремнеземах и цеолитах. Неймарк И. Е. «Основные проблемы теории физической адсорбции». М., «Наука», 1970, стр. 151—164.

Проведен подробный обзор экспериментальных данных и установленных при их анализе закономерностей при явлениях адсорбции молекул различной электронной структуры на кремнеземах и цеолитах, подвергнутых предварительной химической модификации.

Таблиц 2; иллюстраций 7; библи. 84 назв.

УДК 541.183.26+538.1

Исследование свойств физически адсорбированного вещества магнитными методами. Цицили Г. В. «Основные проблемы теории физической адсорбции». М., «Наука», 1970, стр. 207—221.

Подробный обзор литературы, посвященной свойствам адсорбированного вещества, определяемым по данным о магнитной восприимчивости системы адсорбат — адсорбент и по спектрам ядерного магнитного резонанса.

Таблиц 2; иллюстраций 7; библи. 47 назв.

УДК 541.183.5 + 537.226.1

Диэлектрические свойства сорбционно-структурированной воды. Жиленков И. В. «Основные проблемы теории физической адсорбции». М., «Наука», 1970, стр. 235—243.

На основании температурной и частотной зависимости диэлектрической проницаемости и коэффициента диэлектрических потерь рассмотрена структура воды, адсорбированной на кремнеземе и на цеолитах.

Таблиц 1; иллюстраций 4; библи. 40 назв.

УДК 541.183.5 + 539.211 + 539.217.1

Поверхность и пористость адсорбентов. Дубинин М. М. «Основные проблемы теории физической адсорбции». М., «Наука», 1970, стр. 251—269.

Рассмотрена классификация адсорбентов по характеру их пористости. Дан критический анализ методов определения удельной поверхности адсорбентов и параметров их пористой структуры. Таблиц 4; библи. 58 назв.

УДК 539.217.1

Попытки статистического описания пористых сред. Радужкевич Л. В. «Основные проблемы теории физической адсорбции». М., «Наука», 1970, стр. 270—286.

Дан анализ возможностей статистического описания пористых сред, не опирающегося на какие-либо геометрические модели пор; рассмотрены типы пористых систем (системы сложения и системы роста), приведена общая характеристика статистического описания пористости, рассмотрены методы случайных функций и молекулярных аналогий.

Иллюстраций 3; библи. 23 назв.

УДК 539.211 + 621.385.833

Электронно-микроскопическое исследование реальной структуры поверхности твердых тел при помощи метода вакуумного декорирования. Лукьянович В. М., Трофимов В. И. «Основные проблемы теории физической адсорбции». М., «Наука», 1970, стр. 287—296.

Дан обзор применения метода декорирования поверхности для исследования реальной структуры неоднородной поверхности твердого тела. Рассмотрены возможные следствия таких исследований для теории физической адсорбции на подобных поверхностях.

Иллюстраций 7; библи. 29 назв.

УДК 532.7+536.758

Молекулярные теории простых жидкостей. Евсеев А. М. «Основные проблемы теории физической адсорбции». М., «Наука», 1970, стр. 327—337.

В связи с проблемой учета межмолекулярных взаимодействий типа адсорбат — адсорбат дан критический обзор современных молекулярно-статистических теорий простых жидкостей. Рассмотрены теории свободного объема и теории, основанные на применении коррелятивных функций распределения. Иллюстраций 3; библи. 10 назв.

УДК 541.183.5 + 536.758

Метод обратных разложений в статистической теории адсорбции. Мартынов Г. А., Мулер А. Л., Иванов И. В. «Основные проблемы теории физической адсорбции». М., «Наука», 1970, стр. 338—346.

Изложен разработанный авторами метод обратных разложений, являющийся простейшим обобщением метода вириальных разложений. Применение этого метода к проблеме локализованной адсорбции газа на невзаимодействующих центрах приводит к тем же результатам, что и другие методы; в более сложном случае нелокализованной адсорбции метод приводит к уравнению изотермы адсорбции, справедливому в значительно большей области заполнений, чем вириальный метод. Иллюстраций 1; библи. 11 назв.

УДК 541.183.5 + 536.7

Влияние взаимодействия адсорбат — адсорбат на зависимость адсорбции от температуры и давления, а теплоты адсорбции и теплоемкости адсорбционной системы — от заполнения. Аристов Б. Г., Безус А. Г., Березин Г. И., Сеницын В. А. «Основные проблемы теории физической адсорбции». М., «Наука», 1970, стр. 367—381.

Рассмотрены различные уравнения адсорбции типа $f(a, p, t) = 0$ для случаев неспецифической и специфической мономолекулярной адсорбции и для полимолекулярной адсорбции. Дана термодинамическая интерпретация параметров этих уравнений и рассмотрена зависимость теплоты адсорбции от заполнения. Специально исследован случай молекулярных переходов при изостерическом нагревании и теплоемкость адсорбата.

Иллюстраций 7; библи. 39 назв.

УДК 541.183.5 + 536.7

Адсорбция в микропорах. Беринг Б. П., Жуковская Е. Г., Рахмуков Б. Х., Серпинский И. В. «Основные проблемы теории физической адсорбции». М., «Наука», 1970, стр. 382—395.

Рассмотрены определения понятия «микропоры» и особенности механизма адсорбции в них. Дан обзор различных направлений теории объемного заполнения микропор. Специально рассмотрен вопрос о возможности вычисления дифференциальных теплот и энтропий адсорбции из одной изотермы адсорбции. Таблиц 2; иллюстраций 6; библи. 17 назв.

УДК 541.183.5 + 533.15

Об активированной кнудсеновской диффузии. Тимофеев Д. П., Нечаева Н. А. «Основные проблемы теории физической адсорбции». М., «Наука», 1970, стр. 437—443.

Рассмотрена причина повышенной скорости переноса сорбирующихся газов в пористых средах. Показано, что кроме поверхностной диффузии или гидродинамического течения адсорбата по поверхности или в объеме микропор для объяснения повышенной скорости следует учесть понижение энергии активации при переходе сорбированной молекулы от одной стенки микропоры к другой. Иллюстраций 8; библи. 10 назв.

УДК 541.183.5 + 543.544.2

Теоретические основы изучения равновесия и кинетики адсорбционных процессов при помощи методов газовой хроматографии. Грубнер О., Ралек М., Зиканова А. «Основные проблемы теории физической адсорбции». М., «Наука», 1970, стр. 444—452.

Рассмотрены возможности определения изотерм адсорбции, теплот адсорбции, кинетики адсорбции внешнего массообмена при помощи методов газовой хроматографии. Дан обзор теоретических исследований в этой области. Библи. 24 назв.

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ *

- Абгуль Н. Н. 73
 Агзамходжаев А. А. 168
 Александров Г. Г. 467
 Аристов Б. Г. 367
 Афреймович А. Я. 57

 Бакаев В. А. 67, 84
 Бакырджиев И. В. 307, 308
 Баранова Л. Г. 170
 Бебрис Н. К. 197, 457
 Безус А. Г. 188, 367, 433
 Беленький Б. Г. 464
 Белоцерковский Г. М. 313
 Белякова Л. Д. 459
 Березин Г. И. 367, 423, 425, 433
 Беринг Б. П. 382, 401
 Благой Ю. П. 62
 Близнаков Г. М. 308
 Бобровский А. П. 229
 Борсудский З. Р. 227
 Бродский И. А. 201
 Бройер П. 23, 90
 Быков В. Т. 105

 Волькенштейн Ф. Ф. 113

 Галкин Г. А. 168
 Гвоздович Т. Н. 463
 Геллер Н. М. 464
 Глазун Б. А. 244, 247
 Глущенко В. Ю. 105
 Голгер Ю. Я. 361
 Голубев В. Б. 233
 Горюшко О. Н. 322
 Гохманн П. 36, 91
 Гривцов А. Г. 347, 352
 Гроссманн А. А. 410
 Грубнер О. 444
 Гузенберг А. С. 398
 Гурфейн Н. С. 420

 Давыдов В. Я. 166, 186
 Джавадов С. П. 197
 Добычин Д. П. 420, 455
 Дубинин М. М. 88, 251, 325, 419
 Дэй Р. Э. 178, 316

 Евсеев А. М. 327, 363
 Еникеев Э. Х. 102, 111
 Еременко А. М. 172

 Жданов С. П. 184, 192
 Жилинков И. В. 235, 249
 Жуковская Е. Г. 382
 Жунь Г. Г. 62
 Журавлев Л. Т. 168, 309

 Зарифьянц Ю. А. 110
 Зельвенский Я. Д. 60
 Зиканова А. 444
 Зимогляд Б. Н. 62

 Иванов И. Б. 338
 Игнатьева Л. А. 180
 Иогансен А. В. 71, 77
 Исириян А. А. 191, 321, 415

 Кавтарадзе Н. Н. 101
 Кадлец О. 299
 Калниньш К. К. 196
 Карнаухов А. П. 297, 323
 Карнус А. И. 414
 Квливидзе В. И. 222
 Кейбал В. Л. 459
 Кельцев Н. В. 412, 469
 Кисаров В. М. 428, 453
 Киселев А. В. 78, 86, 104, 132, 204, 319, 350, 417, 466
 Киселев В. Ф. 69, 93, 115, 187
 Китайгородский А. И. 55
 Классен В. И. 361
 Клячко-Гурвич А. Л. 194, 409
 Ковалева Н. В. 461
 Коваленко Л. А. 469
 Коган В. С. 414
 Козлов А. А. 425
 Колпащенко Л. С. 420
 Кость М. В. 172
 Котов Е. И. 170
 Коутецки Я. 36
 Кочурихин В. Е. 60
 Кропачев В. А. 464
 Кузнецов Б. В. 178
 Кузнецов-Фетисов Л. И. 202
 Кузнецова Л. В. 425

 Куни Ф. М. 248, 349, 355, 358
 Купча Л. А. 199
 Курдюкова Л. Я. 398

 Лапинский Ф. Л. 247
 Ларионов О. Г. 467
 Лопаткин А. А. 23, 90
 Лукьянович В. М. 287
 Лунина Е. В. 233
 Лыгин В. И. 81, 132, 187

 Маковская Э. Б. 314
 Мартынов Г. А. 338, 364
 Мигаль П. К. 322
 Мирская К. В. 55
 Московская И. Ф. 170
 Мулер А. Л. 338

 Неймарк И. Е. 151, 172, 206, 244
 Некрасова Э. Г. 245
 Нечаева Н. А. 437
 Никитин Ю. С. 197, 303
 Никитина О. В. 108

 Палдус Й. 36
 Пионтковская М. А. 172, 244
 Плаченев Т. Г. 312
 Полак Р. 36, 91
 Пошкус Д. П. 9, 65, 88, 402
 Прижборовски Ф. 223
 Пфейфер Х. 223

 Радужкевич Л. В. 270, 326, 407, 458
 Ракитянская М. Ф. 244
 Ралек М. 444
 Рахманова-Мельникова Т. А. 403
 Рахмуков Б. Х. 382
 Розенберг Г. И. 202, 455
 Романков П. Г. 465
 Росоловская Е. Н. 170
 Русанов А. И. 317, 348, 355, 361
 Рябкин А. М. 398

 Сабиров Ш. М. 430
 Седячек З. 396

* Приводятся фамилии авторов докладов и участников дискуссий.

Серпинский В. В. 84, 382, 435 Уваров А. В. 174

Синицын В. А. 367

Соколов Н. Д. 82

Соломонова И. Н. 195

Станевич А. Е. 201

Суетин П. Е. 432

Тагер А. А. 314

Тарасевич Ю. И. 176

Теличкун В. П. 176

Тимофеев Д. П. 103, 405, 437, 471

Тихомирова Н. Н. 233

Трофимов В. И. 287

Тульбович Б. И. 227

Туркова Л. Д. 464

Тютюнджисва И. А. 308

Фам Куанг Зы 190

Федоров В. М. 247

Федорова М. Ф. 414

Фейеш П. 458

Фигуровская Е. Н. 107

Филимонов В. Н. 116, 203

Фролов Б. А. 306

Хвощев С. С. 192

Холмогоров В. Е. 229

Цилипоткина М. В. 314

Цицишвили Г. В. 86, 103, 207, 234

Чижек Й. 36

Чукин Г. Д. 183

Ширмер В. 223

Шпангенберг Х.-Ю. 71

Штах Х. 223

Шумяцкий Ю. И. 469

Щербакова К. Д. 75

Эльтеков Ю. А. 304, 408

Ярославский Н. Г. 201

Ярышев Г. М. 307, 432

Яшин Я. И. 463

**ОСНОВНЫЕ ПРОБЛЕМЫ
ТЕОРИИ
ФИЗИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ**

**Труды Первой Всесоюзной конференции
по теоретическим вопросам адсорбции**

Утверждено к печати

Ордена Трудового Красного Знамени

*Институтом физической химии и Научным советом
по синтезу, изучению и применению адсорбентов*

Академии наук СССР

Редактор М. П. Волюнец

Переплет художники Э. Л. Эрмана

Художественно-технический редактор Т. А. Прусакова

Сдано в набор 16/XII 1969 г.

Подписано к печати 26/V 1970 г.

Формат 70×108 1/16. Бум. № 2

Усл. печ. л. 40,75. Уч.-изд. л. 36,9

Тираж 2800 экз. Т-09416

Тип. зак. 44

Цена 3 р.

Издательство «Наука».

Москва К-62, Подосенский пер., 21

2-я типография издательства «Наука»

Москва Г-99, Шубинский пер., 10